

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(СПбГУ)  
Институт Наук о Земле  
Кафедра кристаллографии

**Некрасова Диана Олеговна**

**Слоистые минералы и неорганические соединения тяжелых и переходных  
металлов**

Выпускная магистерская работа  
по направлению 020700 «Геология»

Научный руководитель:  
д.г.- м.н. О.И. Сийдра

«\_\_»\_\_\_\_\_2017

Заведующий кафедрой:  
д.г. - м.н., проф. С.В. Кривовичев

«\_\_»\_\_\_\_\_2017

Санкт-Петербург  
2017

## Оглавление

Введение .....	3
1. Краткие сведения по геохимии свинца .....	6
2. Кислородсодержащие минералы и неорганические соединения оксогалогенидов свинца .....	9
2.1 Синтез и рентгеноструктурный эксперимент оксохлорида свинца и германия, $\text{Pb}_3[\text{Pb}_{20}\text{O}_{10}](\text{GeO}_4)_4\text{Cl}_{10}$ .....	10
3. Синтез методом газового транспорта.....	18
3.1 Практическая значимость новых слоистых соединений теллуридов .....	20
3.2 Синтез и рентгеноструктурный эксперимент $\text{CsCu}_4(\text{TeO}_3)_2\text{Cl}_5(1)$ .....	21
3.3 Синтез и рентгеноструктурный эксперимент $\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})\text{Cl}_8(2)$ и $\text{CdCu}_2(\text{Te}_3\text{O}_8)\text{Cl}_2(3)$ .....	23
3.3.1 Высокотемпературная рентгенография $\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})\text{Cl}_8(2)$ .....	32
3.4 Оксоцентрированные кластеры $[\text{O}_8\text{Pb}_9\text{Te}_4]^{18+}$ и $[\text{O}_8\text{Cu}_{12}\text{Te}]^{12+}$ в новых слоистых теллуридах меди и свинца .....	34
4. Оксокарбонаты свинца .....	43
4.1 Историческое обнаружение гидроцеруссита .....	46
4.2 Описание кристаллической структуры гидроцеруссита из Мерехед карьера .....	49
4.3 Описание кристаллической структуры нового слоистого минерала Хрутфонтейнита, $\text{Pb}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$ , Комбат, Намибия .....	55
4.4 Гидроцеруссито-подобная фаза $[\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2][\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2]$ из древних шлаковых отвалов округа Лаврион, Греция .....	69
4.5 Сомерсетит, $[\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2][\text{Pb}_3(\text{Pb}_2\text{O}_2)(\text{CO}_3)_3]$ , новый гидроцеруссито-подобный минерал из месторождения Мендип Хилс, Великобритания ..	80
5. Заключение.....	95
6. Список литературы.....	96
7. Приложения .....	104

## Введение

В настоящее время уделяется значительное внимание проблеме загрязнения окружающей среды токсичными отходами с тяжелыми металлами, о чем свидетельствует большое количество публикаций в отечественных и зарубежных научных журналах. На сегодняшний день проблема загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами рассматривается как практическая задача, которая требует научного подхода.

Для решения подобной задачи необходимо разрабатывать принципы иммобилизации токсичных отходов, необходимо понимание структурно-химических закономерностей и физико-химических условий образования и распада фаз тяжелых металлов. Одним из таких тяжелых металлов является свинец. Имеющиеся на сегодняшний день данные свидетельствуют о недостаточно хорошо изученных структурно-химических закономерностях и физико-химических условиях образования и распада тех или иных минералоподобных фаз свинца. При этом отметим, что наибольшего внимания в изучении требуют неорганические соединения и минералы именно со слоистой структурой. Благодаря способности включать и прочно удерживать в межслоевом пространстве атомы тяжелых металлов, слоистые соединения могут выступать в качестве матриц для иммобилизации токсичных отходов. Однако для создания матриц необходимы знания структурно-химических закономерностей, физико-химических условий и параметры устойчивости образующихся минералоподобных фаз тяжелых металлов, что невозможно без изучения и установления кристаллической структуры.

Неорганические соединения и минералы двухвалентного свинца обладают уникальными физическими свойствами и имеют широкое структурное разнообразие, благодаря наличию неподеленной электронной пары  $6s^2$  на катионах  $Pb^{2+}$ . Кристаллохимия двухвалентного свинца характеризуется повышенной сложностью: искаженная координация, разнообразие полиэдрических комплексов, образование анионоцентрированных тетраэдров и сложных структурных построек различной размерности (0D, 1D, 2D, 3D).

Всё вышесказанное убеждает в том, что изучение кристаллохимии, форм миграции и локализации свинца имеет особую актуальность как с точки зрения решения фундаментальных экологических проблем, так и с точки зрения материаловедения.

**Целью** работы является получение знаний о кристаллохимии слоистых кислородсодержащих соединений Pb(II), исследование минеральных ассоциаций богатых Pb(II) из зон окисления рудных месторождений и синтез новых слоистых материалов на основе Pb(II).

**Задачи** включают в себя:

- ❖ Краткий литературный обзор кристаллохимии свинца;
- ❖ Осуществление различных методов синтеза для получения новых соединений свинца;
- ❖ Описание образцов и отбор проб для изучения кристаллохимических особенностей гидроксо- и оксокарбонатов свинца из разных месторождений;
- ❖ Установление и описание кристаллических структур новых минералов и неорганических соединений свинца;

**Объектами** настоящего исследования являлись:

1. Синтетические оксогалогениды свинца и германия;
2. Синтетические теллурид-хлориды свинца, кадмия, цезия и меди;
3. Минералы гидроксо- и оксокарбонаты свинца из месторождения Мерехэд (Великобритания), Лаврион (Греция), Комбат (Намибия), Лангбан (Швеция).

Синтетические соединения, которые исследуются в данной работе, получены автором лично и некоторые из них получены с участием автора. Образцы минералов предоставлены автору коллегами ввиду совместного исследования.

**Методы исследования**, перечисленные ниже, были использованы для изучения состава и свойств минералов и синтетических соединений:

- ❖ Монокристалльный рентгеноструктурный анализ (Bruker Smart Apex CCD, Bruker Smart Apex II CCD);
- ❖ Порошковая рентгенография (Rigaku R-Axis RAPID II, Rigaku Ultima IV, Rigaku MiniFlex II);
- ❖ Высокотемпературная рентгенография (Rigaku Ultima IV);
- ❖ ИК-спектроскопия (Bruker Hyperion 2000);
- ❖ Электронный микронзондовый анализ (Cameca SX50, Jeol JSM-6480LV);
- ❖ Метод SHIM (second-harmonic imaging microscopy) (LSM 710 NLO Zeiss);
- ❖ Физические свойства минералов (твердость, оптические свойства) определялись стандартными методами, принятыми в минералогии.

В результате работы было написано 2 статьи и 4 подготовлены для публикации, опубликовано 12 тезисов докладов. Список публикаций по теме работы приведен в Приложении 1.

Работа выполнена при поддержке Мероприятия 2 (шифр в ИАС 3.38.238.2015) и гранта РНФ (шифр в ИАС 3.53.853.2016). Автором выполнены исследования на оборудовании ресурсных центров "Рентгенодифракционные методы исследования", «Геомодель», «Ресурсный центр микроскопии и микроанализа».

Автор выражает благодарность коллегам и преподавателям за неоценимый вклад в работу, а именно: Р. Тёрнеру за предоставление образцов гидроцеруссита; Э. Йонсону<sup>3</sup> за предоставление образцов из Комбата; Н.В. Чуканову<sup>2</sup> за предоставление образцов из Комбата и Лавриона, а также за проведение экспериментов по ИК-спектроскопии; Е.В. Назарчуку<sup>1</sup>, Д.О. Чаркину<sup>4</sup> и А.И. Задоя<sup>1</sup> за помощь в проведении синтезов; А.Н.Зайцеву<sup>1</sup> и И.В. Пекову<sup>4</sup> за химический анализ новых минералов; Р.С. Бубновой<sup>1,5</sup> и В.А. Фирсовой<sup>5</sup> за помощь в анализе и интерпретации данных высокотемпературной рентгенографии; М.Г. Кржижановской<sup>1</sup> за помощь в проведении высокотемпературной съёмки; Т.Л. Паникоровскому<sup>1</sup> за помощь в проведении съёмки на монокристалльном дифрактометре Rigaku R-axis Rapid II; Ю.С. Полеховскому<sup>1</sup> за выполнение оптических исследований новых минералов.

---

<sup>1</sup> Санкт-петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

<sup>3</sup> Геологическая служба Швеции, Стокгольм

<sup>4</sup> Московский государственный университет, Москва

<sup>5</sup> Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург

## 1. Краткие сведения по геохимии свинца

Свинец известен ещё с древних времён. Уже тогда из него изготавливали самые различные предметы быта. Свинец относится к халькофильным элементам и имеет валентности +2 и +4. Электронная конфигурация атома свинца –  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$  и, таким образом, атом Pb имеет 4 валентных электрона на внешней электронной оболочке. Координация  $\text{Pb}^{4+}$  симметричная: неподеленная электронная пара  $6s^2$  является пассивной, в то время как у  $\text{Pb}^{2+}$  неподеленная электронная пара  $6s^2$  является активной – координация атома асимметричная. Атом  $\text{Pb}^{2+}$  координирован короткими и прочными связями Pb-O  $<1.90\text{--}2.40>$  Å в одной координационной полусфере, и длинными и слабыми Pb-Cl  $<2.70\text{--}3.50>$  Å в другой. Присутствие активной неподеленной электронной пары  $6s^2$  является причиной широкого разнообразия структурных архитектур соединений и минералов свинца и отвечает за наличие интересных физических свойств. Среднее содержание Pb в земной коре по А.Е. Ферсману и А.П. Виноградову  $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ .

На сегодняшний день существует 628 минералов свинца (mindat.org). Главным минералом свинца и его рудой является галенит PbS. В зонах окисления рудных месторождений галенит, PbS покрывается коркой англезита,  $\text{PbSO}_4$ , переходящего с поверхности в церуссит,  $\text{PbCO}_3$  и гидроцеруссит,  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ , а так же в такие минералы как плюмбонакрит  $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$ , хрутфонтейнит  $\text{Pb}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$ , абеллаит  $\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$  и симезит,  $\text{Pb}_{10}(\text{SO}_4)\text{O}_7\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})$ .

В зависимости от физико-химических условий, соединения свинца могут образовывать твердые растворы или присутствовать в виде самостоятельных минеральных фаз. Устойчивость этих фаз и их способность к миграции в условиях окружающей среды весьма важна с экологической точки зрения. Свинец очень токсичный элемент и имеет свойство накапливаться в организме человека с медленным и долгим токсикологическим воздействием. Свинец замещает кальций и может сохраняться в организме человека годами. Токсической дозой свинца для человека является 1 мг, летальной – 10 г. Свинец относится к первому классу токсичности (Flora et al. 2012).

На сегодняшний день современное производство использует свинец для различных нужд в значительных количествах. Ежегодно добываются и производятся тысячи тонн этого металла. Вследствие чего, накопление свинца и его минералоподобных фаз представляет все большую угрозу для жизни человека и природных экосистем. Загрязнение окружающей среды является более острой

проблемой для тех районов, где добывается и обогащается руда (Cziczo *et al.*, 2009). После переработки огромных масс горных пород накапливается большое количество отходов, которые являются источником загрязнения атмосферного воздуха (дробление, обогащение), воды (сток с хвостохранилищ, технологический сток при обогащении) и почвы (хранение отходов).

Как и другие металлы IV группы, свинец образует металлоорганические соединения, большинство из которых ядовиты, но, несмотря на это, подобные соединения находят свое практическое применение. Примером может служить тетраэтилсвинец  $(C_2H_5)_4Pb$ , который на протяжении всего двадцатого века, и на сегодняшний день во многих странах третьего мира, используется в качестве эффективного и дешевого средства для повышения октанового числа бензина. Но при сгорании такого топлива образуется оксид свинца  $PbO$ , который осаждается на клапанах и поршнях в виде нагара. Для удаления на камере сгорания оксидов свинца начали применять специальные вещества, такие как  $C_2H_4Br_2$ . Эта смесь образует хлористый этилен  $C_2H_4Cl_2$ , который также является также очень токсичным. В результате целого ряда химических реакций, образуются различные оксогалогениды и галогениды свинца, многие из которых известны в качестве минералов, например,  $Pb(OH)Cl$  лаурионит,  $Pb(OH)Br$  Br-лаурионит,  $Pb_3O_2Cl_2$  мандипит,  $Pb_3O_2Br_2$  Br-мандипит,  $PbCl_2$  коттунит и  $PbBr_2$  Br-коттунит. Параметры устойчивости этих фаз и их способность включать и прочно удерживать в межслоевом пространстве тяжелые атомы свинца оказывают решающее влияние на миграцию двухвалентного свинца в условиях окружающей среды. Поэтому изучение физико-химических свойств свинца и их поведение в различных средах необходимо для предотвращения загрязнения окружающей среды. А изучение этих свойств невозможно без установления кристаллической структуры.

Помимо экологической важности, соединения свинца находят свое практическое применение в самых разных областях индустрии. Оксогалогениды свинца являются весьма перспективным классом соединений. Их используют в электролитах для гальванических хлорных сенсоров и в твердофазных ионных проводниках. А также из-за близкого к алмазам показателя преломления, оксогалогениды свинца используются для заполнения трещин в алмазах, чтобы скрыть изъяны и повысить оценочные характеристики (Christie *et al.*, 1993, Crowningshield *et al.*, 1992, 1993). Схожие соединения свинца представляются перспективными для использования в свинец-кислотных аккумуляторах, т.к. их наличие в составе пластин в батареях и

аккумуляторах увеличивает удельное сопротивление электролита (Steele et al., 1998). Практическая значимость новых слоистых соединений теллуридов свинца и двухвалентной меди представляется весьма важной ввиду проявления их уникальных магнитных свойств, нелинейно-оптических (Burns and Hawthorne 1995). К примеру, в таких синтетических материалах как теллурид-хлориды свинца и меди за счет асимметричного искажения атомов  $Pb^{2+}$  и  $Te^{4+}$  образуются нецентросимметричные соединения, где нелинейно-оптический отклик в несколько раз может превышать значения эталонных кристаллов KDP ( $KH_2PO_4$ ).

Свинец хорошо поглощает рентгеновское и радиоактивное излучение благодаря своей высокой плотности ( $11\,340\text{ кг/м}^3$ ). Поэтому из него изготавливают защитную спецодежду для медперсонала. Однако из-за высокой токсичности свинца ученые ищут новый источник защиты среди «несвинцовых» материалов, которые можно было бы использовать без вреда для здоровья (Pulford and Fergusson 2016).

Раньше для защиты от коррозии использовали свинцовые лаки и краски (свинцовые белила – гидроцеруссит,  $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ , свинцовый сурик –  $Pb_3O_4$  (иногда глет,  $PbO$ ) и ярко-желтый свинцовый крон – крокоит,  $PbCrO_4$ ), но на сегодняшний день из-за высокой токсичности свинца свинцовые белила, сурик и крон используются только в качестве художественных красок.



## 2. Кислородсодержащие минералы и неорганические соединения оксогалогенидов свинца

Оксогалогениды двухвалентного свинца и германия со слоистой структурой являются интересным классом неорганических соединений и минералов. Определяющим кристаллохимическим фактором является наличие стереохимически активной электронной неподеленной пары  $6s^2$  на катионах двухвалентного свинца. Слои O-Pb, чередуются со слоями X ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в различном соотношении, что является весьма характерным для оксохлоридов свинца (Krivovichev & Burns 2001, 2002). Чередование слоев может быть различным: X слой чередуется с одним слоем O-Pb ( $n = 1$ ) или двумя O-Pb ( $n = 2$ ) слоями, в результате чего могут наблюдаться соотношения 1:1 и 2:1 (Рисунок 1). Другой последовательности в укладке слоёв на сегодняшний день неизвестно.

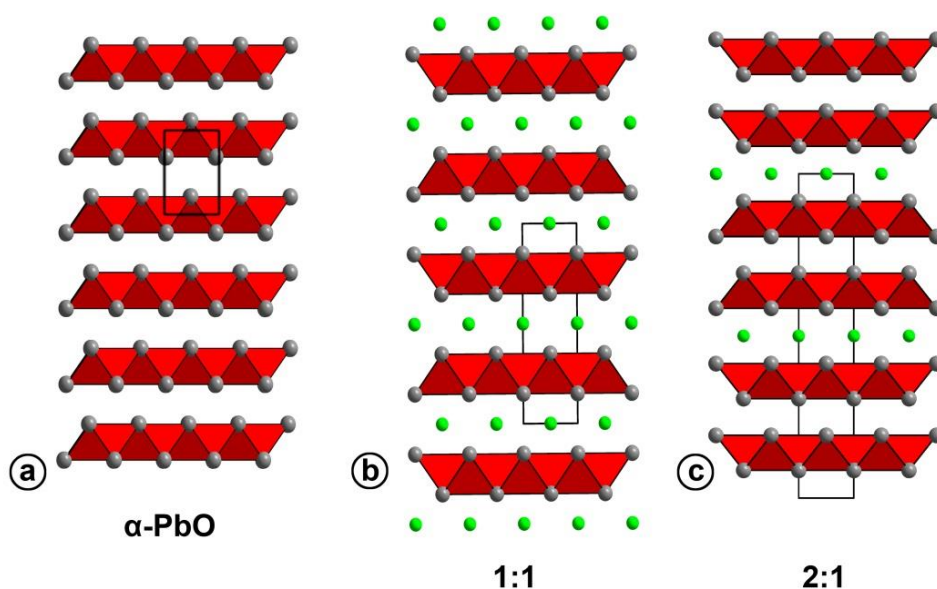


Рисунок 1. Чередование слоев X с O-Pb: (a) идеальная структура глётта ( $\alpha\text{-PbO}$ ) (b) чередование одного X слоя с одним O-Pb ( $n = 1$ ) слоем, (c) чередование одного X слоя с двумя O-Pb ( $n = 2$ ) слоями.

С кристаллохимической точки зрения весьма интересным является тот факт, что достаточно широкий спектр химических элементов (As, Sb, V, Mo, W, P, Si, I и т.д.) может входить в структуру слоистых соединений оксогалогенидов, что может приводить к интересным химическим и структурным архитектурам. Стоит отметить,

что оксогалогениды Pb с Ge ранее не были известны. При вхождении в структуру слоев O-Pb различных катионов баланс зарядов обеспечивается атомами галогенов, которые могут располагаться в межслоевом пространстве или в полостях PbO-слоев.

## 2.1 Синтез и рентгеноструктурный эксперимент оксохлорида свинца и германия, $\text{Pb}_3[\text{Pb}_{20}\text{O}_{10}](\text{GeO}_4)_4\text{Cl}_{10}$

Оксохлорид свинца и германия,  $\text{Pb}_3[\text{Pb}_{20}\text{O}_{10}](\text{GeO}_4)_4\text{Cl}_{10}$  получен в результате синтеза методом роста из расплава смеси PbO,  $\text{PbCl}_2$  и Ge в соотношении 0.3:1.5:0.05. Смесь была измельчена в агатовой ступке, а затем помещена в платиновый тигель. Смесь из реактивов была нагрета в платиновом тигле до 750 °C и выдержана в течение 1 часа при этой температуре, после чего охлаждена до 25 °C за пять часов со скоростью 2.5 °C/мин. Светло-зеленые вытянутые монокристаллы полученного соединения были закреплены на тонких стеклянных волосках для проведения рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра Bruker APEX II DUO с микрофокусной рентгеновской трубкой и излучения  $\text{MoK}\alpha$  при 50 кВ и 40 мА. Полученные данные были проинтегрированы и введена поправка на поглощение с использованием программ APEX и SADABS. По данным рентгеноструктурного анализа оксогалогенид кристаллизуется в ромбической сингонии пространственной группы  $Cmca$ ,  $a = 28.35(2)$ ,  $b = 11.116(7)$ ,  $c = 16.51(1)$  Å,  $V = 5200.12(1)$  Å<sup>3</sup>,  $R_1 = 0.0507$  для 4099 отражений с  $F_o > 4\text{sig}(F_o)$ .

В кристаллической структуре имеется семь симметрично-независимых позиций атомов свинца с разнообразной смешанно-лигандной координацией (Рисунок 2.). Атомы Pb(1), Pb(2), Pb(3) и Pb(4) в одной координационной сфере составляют короткие и прочные связи с атомами кислорода (O(1), O(2), O(3), O(4), O(5), O(6)), а в другой с атомами хлора (Cl(1), Cl(2), Cl(3), Cl(4), Cl(5)), где заселенность позиции Cl(5) составляет  $\frac{1}{2}$  (рисунок 2; таблица 1). Атомы Cl(1) и Cl(2) координируются практически симметрично восьми атомами свинца каждый, что является характерным для оксогалогенидов свинца. Координационные полиэдры атомов Cl(3), Cl(4), Cl(5) сильно искажены из-за присутствия слабозаселенных позиций атомов Pb(6) и Pb(7). Также в структуре имеется одна симметрично-независимая позиция Ge. Германий тетраэдрически координируется четырьмя анионами кислорода O(4), O(5), O(7), и O(8), где среднее расстояние  $\langle \text{Ge-O} \rangle$  составляет 1.75 Å.

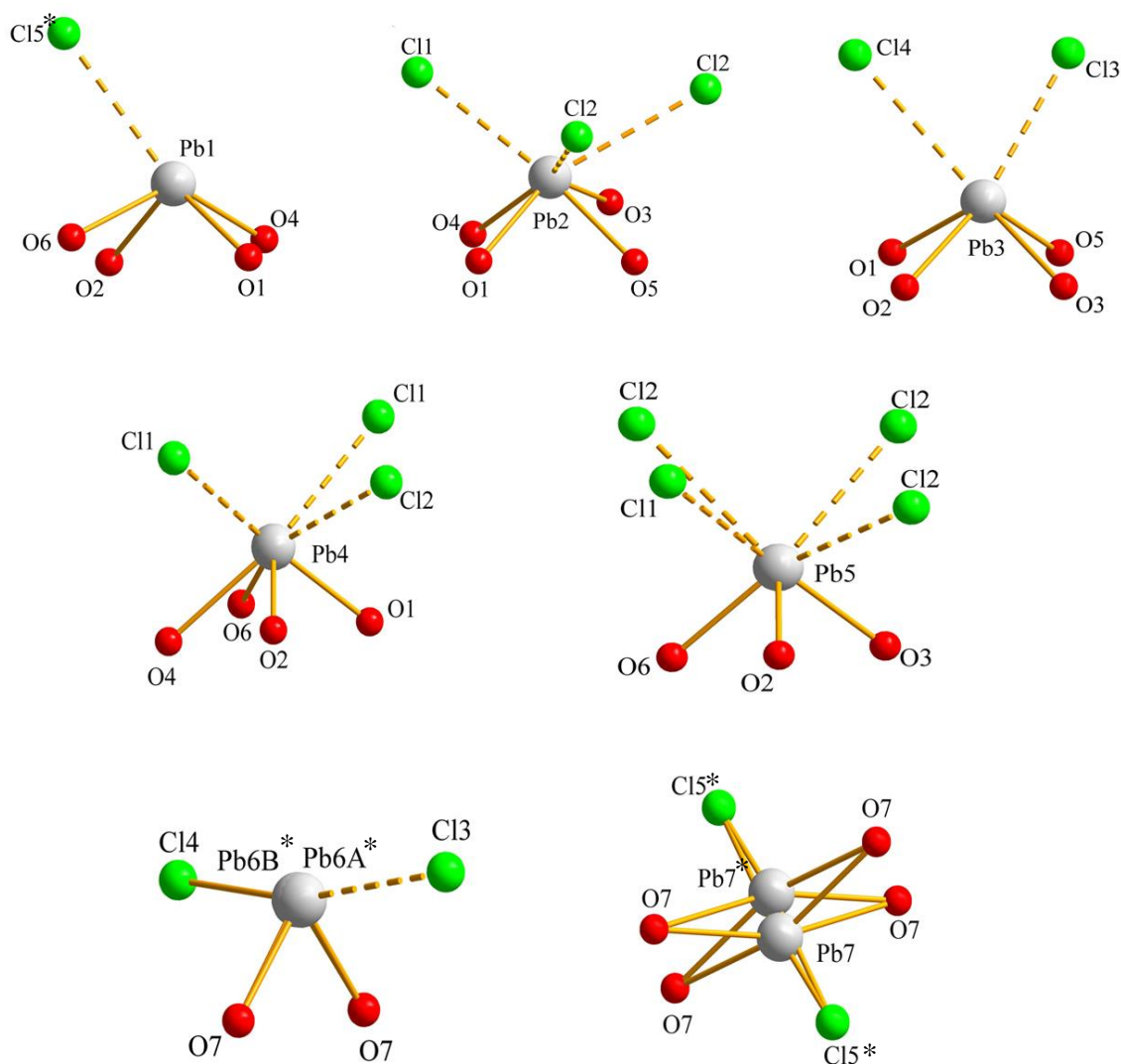


Рисунок 2. Координация атомов в кристаллической структуре  $\text{Pb}_3[\text{Pb}_{20}\text{O}_{10}](\text{GeO}_4)_4\text{Cl}_{10}$  (слабозаселенные позиции отмечены \*).

Всего в структуре 7 симметрично-независимых позиций кислорода. Атомы кислорода (O(2), O(3), O(6)) тетраэдрически координируются катионами двухвалентного свинца, в результате чего формируются оксоцентрированные тетраэдры  $\text{OPb}_4$  (Рисунок 3.; таблица 1). Короткие и прочные связи Pb-O в координационной сфере двухвалентного свинца составляют 2,20-2,40 Å, что соответствует валентности 0,60-0,40 *в.е.* при использовании параметров, предложенных С.В. Кривовичевым и И.Д. Брауном. Данное наблюдение подтверждает, что катион  $\text{Pb}^{2+}$  является наиболее подходящим для образования оксоцентрированных тетраэдров ( $\text{OPb}_4$ ), в которых на каждую связь O-Pb должно приходиться приблизительно по 0,5 *в.е.* Таким образом,

$\text{Pb}_3[\text{Pb}_{20}\text{O}_{10}](\text{GeO}_4)_4\text{Cl}_{10}$  может быть отнесен к большой группе анионоцентрированных соединений (Krivovichev *et. al.*, 2013 b) (Рисунок 3).

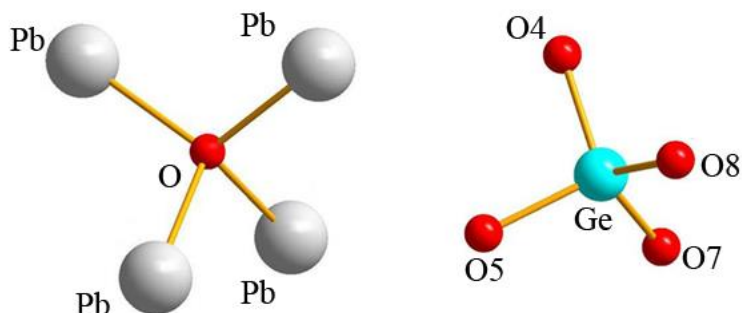


Рисунок 3. Координация тетраэдров ( $\text{OPb}_4$ ) и ( $\text{GeO}_4$ ) в кристаллической структуре  $\text{Pb}_3[\text{Pb}_{20}\text{O}_{10}](\text{GeO}_4)_4\text{Cl}_{10}$

Новый слой  $[\text{O}_{10}\text{Pb}_{20}]$  в структуре оксогалогенида свинца и германия состоит из оксоцентрированных тетраэдров  $\text{OPb}_4$ , объединенных по ребрам и вершинам. Структура слоя построена по принципу «гость-хозяин». В оксоцентрированном слое присутствуют полости, в которых располагаются изолированные тетраэдрические группировки  $\text{GeO}_4$  (Рисунок 4). В межслоевом пространстве располагаются атомы  $\text{Cl}$  и дополнительные слабозаселенные позиции  $\text{Pb}^{2+}$  (Рисунок 5). Наиболее интересным вопросом кристаллохимии в соединениях с катионами  $\text{Pb}^{2+}$  является образование ими слабых связей  $\text{Pb}\cdots\text{Pb}$ , сравнимых по энергии с водородными связями. До сих пор химическая природа этих связей почти не ясна, но это взаимодействие имеет важное значение в комплексах, обнаруженных в водных растворах.

Таблица 1

Длины связей (Å) в кристаллической структуре  $\text{Pb}_3[\text{O}_{10}\text{Pb}_{20}](\text{GeO}_4)_4\text{Cl}_{10}$ 

Pb (1)	O (1)	2.296(9)	Pb (4)	O (2)	2.238(8)	Pb (7)	O (7)	2.461(11)
	O (2)	2.299(8)		O (1)	2.276(8)		O (7)	2.559(11)
	O (6)	2.451(9)		O (4)	2.562(10)		Cl (5)	2.592(11)
	O (4)	2.473(8)		O (6)	2.969(12)			
	Cl (5)	3.385(7)		Cl(2)	3.066(4)			
Pb (2)				Cl(1)	3.317(4)			
				Cl(1)	3.442(5)			
	O (5)	2.304(8)	Pb (5)	O (2)	2.204(8)			
	O (1)	2.358(9)		O (3)	2.275(9)			
	O (4)	2.480(9)		O (6)	2.377(9)			
	O (3)	2.724(9)		Cl (2)	3.017(4)			
	Cl (2)	3.124(4)		Cl (1)	3.3013(17)			
	Cl (1)	3.3140(17)		Cl (2)	3.534(5)			
Pb (3)	Cl (2)	3.386(4)		Cl (2)	3.599(7)			
	O (1)	2.381(9)	Pb (6A)	Cl (4)	2.764(11)			
	O (5)	2.388(7)		Cl (3)	3.319(7)			
	O (2)	2.514(8)		O (7)	2.179(16) 2x			
	O (3)	2.538(9)		Cl (4)	2.69(4)			
	Cl (3)	3.3628(16)						
	Cl (3)	3.550(3)						

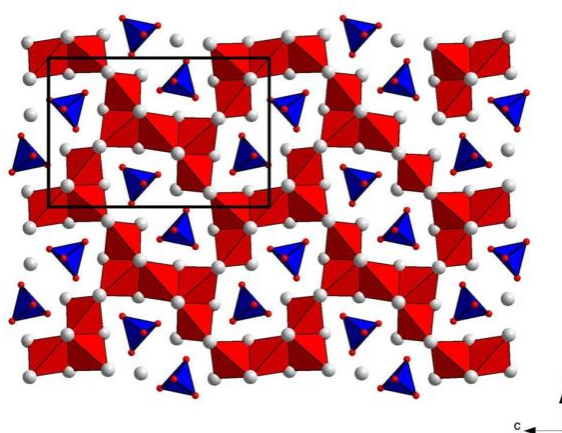


Рисунок 4. Проекция оксоцентрированного слоя  $[\text{O}_{10}\text{Pb}_{20}]^{20+}$ , образованного тетраэдрами  $\text{OPb}_4$  (выделены красным) с тетраэдрами  $\text{GeO}_4$  (выделены синим), в полостях комбатитового типа.

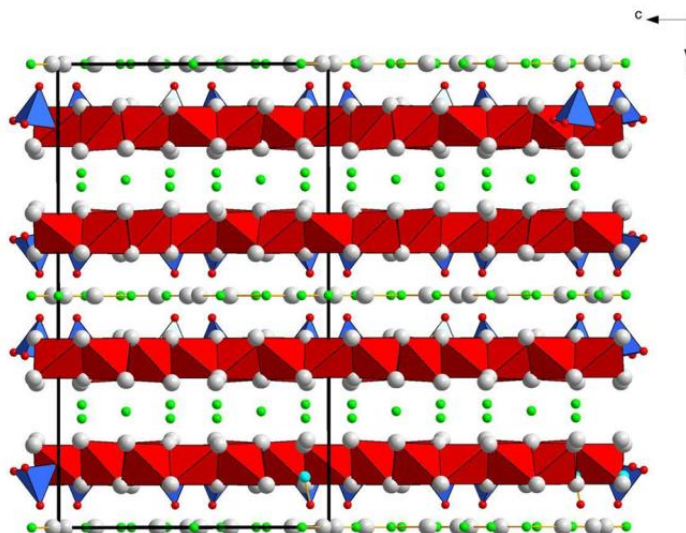


Рисунок 5. Проекция кристаллической структуры  $\text{Pb}_3[\text{Pb}_{20}\text{O}_{10}](\text{GeO}_4)_4\text{Cl}_{10}$  вдоль оси  $b$  ( $\text{OPb}_4$  = красные полиэдры,  $\text{GeO}_4$  = синие полиэдры,  $\text{Cl}$  = зеленые сферы)

Строение нашего соединения (рисунок 5) относится к типу 1:1 (Рисунок 1(b)) и состоит из чередующихся блоков  $\text{PbO}$  и слоев  $\text{Pb-Cl}$ . Слой  $[\text{Pb}_{20}\text{O}_{10}]$  может быть построен путем удаления блоков оксоцентрированных тетраэдров. У тетраэдров  $\text{GeO}_4$  тетраэдрические анионы располагаются в полости внутри слоя  $\text{PbO}$  (Рисунок 4). Таким образом, формула слоя может быть записана в виде  $[\text{O}_{10}\text{Pb}_{20}]^{20+}$ .

Вакансии в слое  $[\text{O}_{10}\text{Pb}_{20}]^{20+}$  в составе нашего соединения имеют форму сдвоенного квадрата аналогичную тем, которые ранее были обнаружены в таких минералах, как комбатит,  $\text{Pb}_{14}(\text{VO}_4)_2\text{O}_9\text{Cl}_4$  (Cooper *et al.*, 1994) (Рисунок 7), салинит  $\text{Pb}_{14}(\text{AsO}_4)_2\text{O}_9\text{Cl}_4$  (Bonaccorsi *et al.*, 2003) и герероит  $[\text{Pb}_{32}\text{O}_{20}(\text{O}, \square)](\text{AsO}_4)_2((\text{Si}, \text{As}, \text{V}, \text{Mo})\text{O}_4)_2\text{Cl}_{10}$  (Siidra *et al.*, 2013a) (Рисунок 8).

Слой  $[\text{O}_{10}\text{Pb}_{20}]^{20+}$  может быть описан как построенный из  $Z$  блоков (Рисунок 6(B)). Подобная упаковка слоя ранее не была известна в структурах минералов и неорганических соединений.  $Z$  блоки связаны друг с другом через атомы  $\text{Pb}(1)$  в тетраэдрах  $\text{OPb}_4$ . Поскольку эти блоки не являются жестко связанными через общие ребра, как в слоях  $[\text{O}_9\text{Pb}_{14}]^{10+}$  (Рисунок 7) и  $[\text{O}_{21}\text{Pb}_{32}]^{22+}$  (Рисунок 8), слой  $[\text{O}_{10}\text{Pb}_{20}]^{20+}$  может быть легко деформирован и искажен. Искажение возникает из-за присутствия сравнительно больших тетраэдров  $\text{GeO}_4$ .



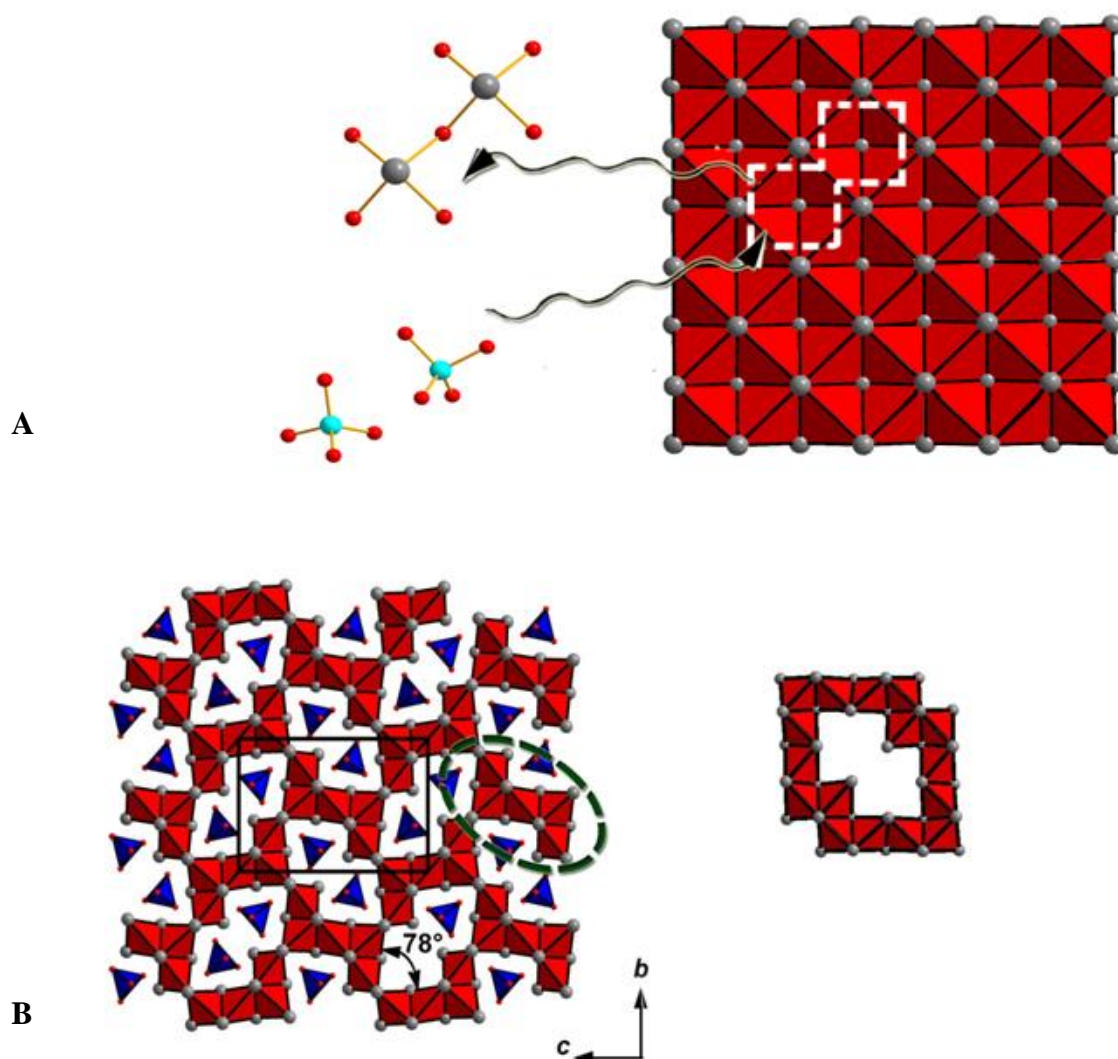


Рисунок 6. (А) Схема образования вакансий в виде двойных квадратов в слое  $[\text{O}_{10}\text{Pb}_{20}]^{20+}$ , построенном из Z блоков

Всего присутствует два типа галидных слоев в структуре  $\text{Pb}_3[\text{O}_{10}\text{Pb}_{20}](\text{GeO}_4)_4\text{Cl}_{10}$ : слои первого типа (рисунок 1, 6 (А)) не содержат дефекты. Такой тип слоев наблюдался ранее в целом ряде минералов и неорганических соединений свинца (Cooper *et al.*, 1994; Bonaccorsi *et al.*, 2003; Turner *et al.*, 2012; Siidra *et al.*, 2013). Бездефектные псевдотетрагональные хлоридные слои в нашей структуре могут быть рассмотрены, как протослои для всех известных галидных слоев известных в оксогологенидах свинца. Слои второго типа содержат позиции Cl(3), Cl(4), Cl(5), которые имеют слабую заселенность, а также разупорядоченные позиции атомов Pb(6) и Pb(7). Этот слой может быть получен из бездефектного слоя через замену некоторых атомов Cl на Pb. Искажение X-Pb слоя в нашей структуре является результатом внедренных катионов свинца со стереохимически-активными неподеленными парами.

Оксоцентрированный блок  $[\text{O}_{10}\text{Pb}_{20}]^{20+}$  в структуре  $\text{Pb}_3[\text{O}_{10}\text{Pb}_{20}](\text{GeO}_4)_4\text{Cl}_{10}$  блок может быть получен рядом последовательных преобразований и трансформаций (Рисунок 6 (А)):

- удаление  $\text{Pb}_2\text{O}_7$  групп из идеального бездефектного слоя  $[\text{OPb}]$  в глёте
- искажение получившегося слоя  $[\text{OPb}]$
- внедрение  $\text{GeO}_4$  тетраэдров
- внедрение дополнительных атомов свинца в хлоридный межслой.

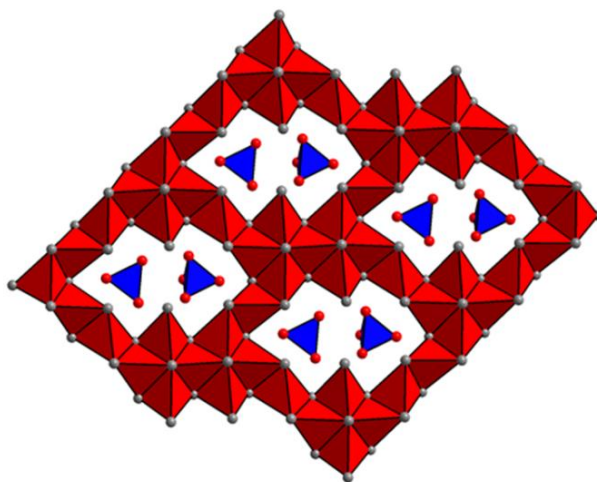


Рисунок 7. Проекция слоя  $[\text{O}_9\text{Pb}_{14}]^{18+}$  в комбатите,  $\text{Pb}_{14}(\text{VO}_4)_2\text{O}_9\text{Cl}_4$

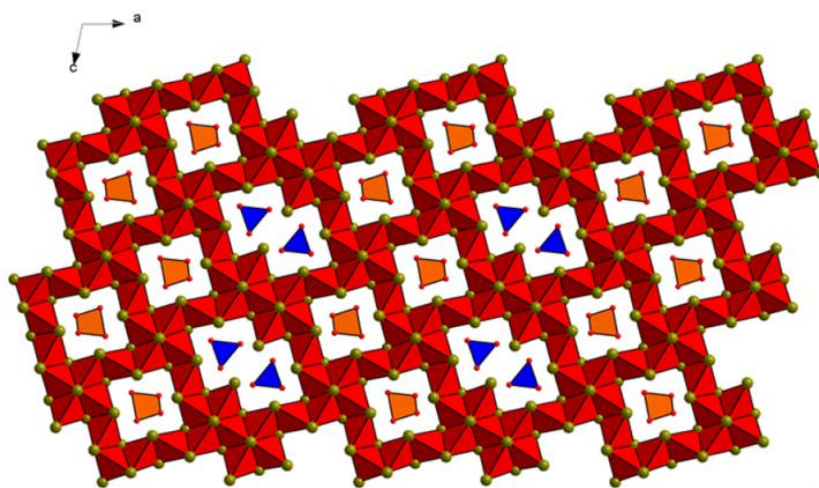


Рисунок 8. Слой  $[\text{O}_{21}\text{Pb}_{32}]^{22+}$  в герероите,  $[\text{Pb}_{32}(\text{O},\square)_{21}](\text{AsO}_4)_2[(\text{Si},\text{As},\text{V},\text{Mo})\text{O}_4]_2\text{Cl}_{10}$



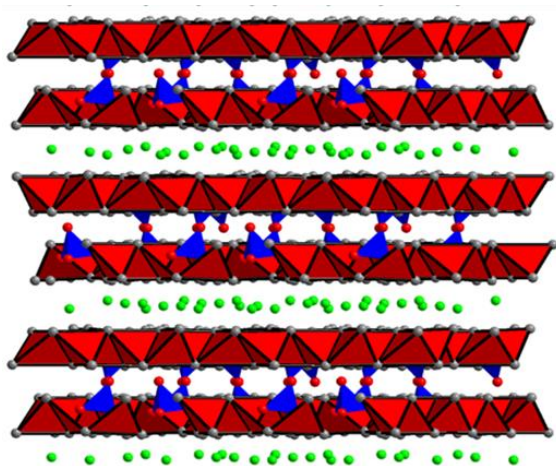


Рисунок 9. Общая проекция кристаллической структуры комбатита  $\text{Pb}_{14}(\text{VO}_4)_2\text{O}_9\text{C}_{14}$

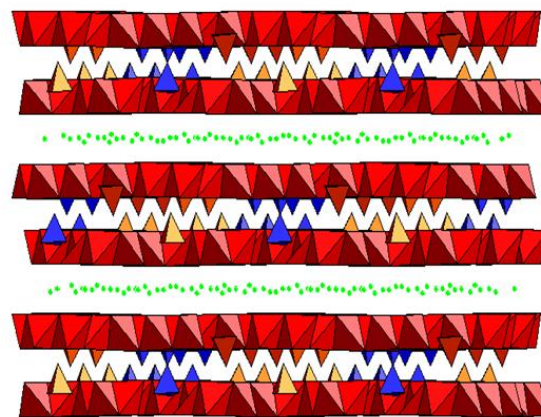


Рисунок 10. Общая проекция кристаллической структуры герероита  $[\text{Pb}_{32}\text{O}_{20}(\text{O},\square)](\text{AsO}_4)_2((\text{Si},\text{As},\text{V},\text{Mo}))$

### 3 Синтез методом газового транспорта

Термин «Синтез методом газового транспорта» (CVT) суммирует ряд реакций, которые основаны на физической конденсации кристаллизуемого вещества, улетучивании этого твердого вещества в присутствии газообразного реагента (транспортного агента) и отложении в месте роста кристаллов.

В 1956 году Харальд Шефер с соавторами опубликовал первую статью о его большой серии фундаментальных работ по синтезу новых материалов. Статья была посвящена описанию успешного процесса миграции  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в присутствии  $\text{HCl}$  в запаянной ампуле под действием температурного градиента (Schäfer et al., 1956). Это положило начало очень эффективному способу синтеза, который называется «Метод газового транспорта» (метод CVT). Дальнейшие работы в этой области показали широкое применение метода CVT для синтеза материалов различных классов. Последние достижения и разработки метода CVT недавно были обобщены М. Binnewies и др в подробном историческом обзоре .

Наш выбор в пользу этого метода объясняется его сходством с природными условиями образования минералов из вулканических газов. Эффективность данного метода подтверждена целым рядом успешных работ по выращиванию кристаллов из газовой фазы (Millet *et al.*, 2001; Krivovichev *et al.*, 2004; Berdonosov *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2010; Kovrugin *et al.*, 2015a,b).

В наших экспериментах мы использовали запечатанные кварцевые ампулы (приблизительно до 10 - 15 см), где начальной фазой была смесь оксидов металлов, которая частично транспортируется вовремя синтеза газообразным агентом (галогенидами металлов) из горячей зоны для осаждения в холодной зоне под действием градиента температуры ( $\Delta T \approx 50 - 100$  °C). Для получения перекристаллизованного вещества, смесь помещают в один конец кварцевой ампулы, после чего ампулу одновременно вакуумируют и запаивают. Далее ампулу помещают в двухзонную печь с градиентом температур, где начальная фаза находится при температуре  $T_1$ , а зона роста кристаллов находится в противоположной стороне ампулы при температуре  $T_2$ . Температуры для синтеза подбираются таким образом, чтобы из смеси реагентов могло образоваться летучее соединение, которое при температуре  $T_2$  будет подвержено химическим реакциям с кристаллизацией новых фаз. Общая схема синтеза показана на рисунке 11.

Данный метод очень похож на природные условия образования минералов из вулканических газов. Таким образом, мы можем моделировать процессы образования

минералов на fumarолах вулканов. Геохимия эксгалационных процессов является наиболее актуальной в последнее время, что подтверждается большим количеством публикаций: Demartin *et al.*, 2013, 2014; Garavelli *et al.*, 2013; Krivovichev *et al.*, 2013a; Shuvalov *et al.*, 2013; Pekov *et al.*, 2013a, b, 2014a,b, c; Murashko *et al.*, 2013; Vergasova *et al.*, 2014.

Методом газового транспорта нами было получено 5 новых соединений:  $\text{CsCu}_4(\text{TeO}_3)_2\text{Cl}_5(1)$ ,  $\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})\text{Cl}_8(2)$ ,  $\text{CdCu}_2(\text{Te}_3\text{O}_8)\text{Cl}_2(3)$ ,  $\text{Cu}^{1+}_4\text{Cu}^{2+}\text{Pb}^{2+}_{11}(\text{TeO}_3)_8\text{Cl}_{12}(4)$   $\text{Pb}^{2+}_8\text{Cu}^{1+}_{10}[\text{Te}^{6+}\text{Cu}^{2+}_{12}\text{O}_8](\text{Te}^{4+}\text{O}_3)_8\text{Cl}_{24}(5)$ . Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа были получены параметры элементарной ячейки для каждого соединения (таблица 2).

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки

Формула	$\text{CsCu}_4(\text{TeO}_3)_2\text{Cl}_5$	$\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})\text{Cl}_8$	$\text{CdCu}_2(\text{Te}_3\text{O}_8)\text{Cl}_2$	$\text{Cu}^{1+}_4\text{Cu}^{2+}\text{Pb}^{2+}_{11}(\text{TeO}_3)_8\text{Cl}_{12}$	$\text{Pb}^{2+}_8\text{Cu}^{1+}_{10}[\text{Te}^{6+}\text{Cu}^{2+}_{12}\text{O}_8](\text{Te}^{4+}\text{O}_3)_8\text{Cl}_{24}$
Пр. группа	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>	<i>P2/c</i>	<i>Aba2</i>	<i>P-3</i>
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Ромбическая	Тригональная
<i>a</i> , Å	8.427(2)	42.881(8)	8.5433(3)	11.230(5)	11.4589(11)
<i>b</i> , Å	9.262(3)	5.4475(10)	7.9599(3)	22.713(5)	11.4589(11)
<i>c</i> , Å	10.500(3)	10.741(2)	7.9857(3)	18.171(5)	14.7763(15)
$\alpha^\circ$	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
$\beta^\circ$	101.966(4)	103.340(3)	99.864(2)	90.00	90.00
$\gamma^\circ$	90.00	90.00	90.00	90.00	120.00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	801.7(4)	2441.4(8)	535.03(3)	4635(3)	1680.3(3)
<i>R</i> <sub>1</sub> (%)	2.9	4.6	2.4	4.1	4.9

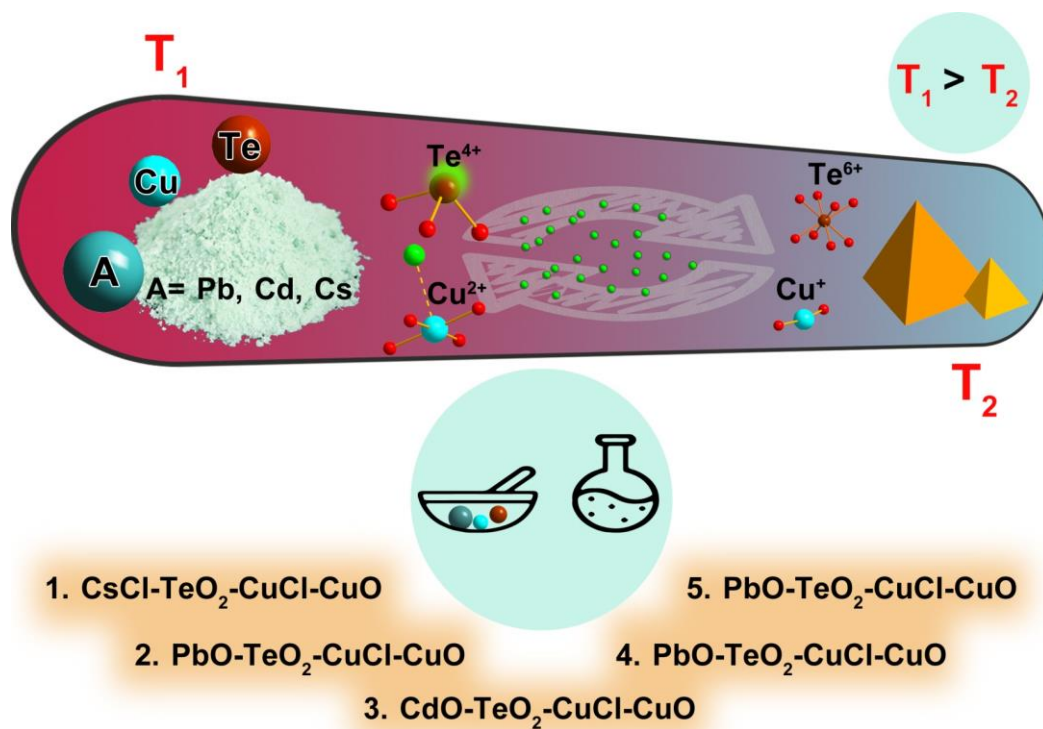


Рисунок 11. Общая схема синтеза метода газового транспорта. В левой части кварцевой ампулы начальный реагент при температуре  $T_1$ , в правой части зона роста кристаллов при температуре  $T_2$ . Пронумерованы начальные реактивы для каждого соединения.

### 3.1 Практическая значимость новых слоистых соединений теллуридов

Материалы на основе  $\text{Te(IV)}$  и двухвалентных катионов металлов приобрели значительный интерес среди исследователей ввиду проявления необычного структурного разнообразия и уникальных физических свойств (магнитных, ферроэлектрических, пьезоэлектрических, нелинейно-оптических) (Hu *et al.*, 2014; Burns and Hawthorne 1995). Соединения теллуридов с катионами двухвалентной меди представляют особый интерес ввиду асимметричного окружения атомов меди и объясняют наличие эффекта Яна-Теллера. За счет присутствия активных неподеленных электронных пар на катионах  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Te}^{4+}$  симметрия полиэдров искажается и подобные соединения все чаще встречаются в нецентросимметричных группах, в таких соединениях нелинейно-оптический отклик в несколько раз может превышать значения эталонных кристаллов KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) (Kim *et al.*, 2010). Материалы на основе четырехвалентного теллура могут использоваться в качестве люминесцентных активаторов (Blass 1983; Galy *et al.*, 1975).

Помимо возможного практического использования новых теллурид-хлоридов свинца и меди данные соединения представляют фундаментальный интерес из-за

наличия в кристаллических структурах одновалентной и двухвалентной меди ( $\text{Cu}^+$ – $\text{Cu}^{2+}$ ) одновременно. Такая комбинация наблюдалась ранее в минерале вулканических эксгалий в аллохалькоселите  $\text{Cu}^+[\text{PbCu}^{2+}_5\text{O}_2](\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$  (Krivovichev *et al.*, 2006 b).

### 3.2 Синтез и рентгеноструктурный эксперимент $\text{CsCu}_4(\text{TeO}_3)_2\text{Cl}_5(1)$

Новый теллуриит-хлорид цезия и меди был получен в результате газотранспортной реакции из смеси реагентов  $\text{CsCl}$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuO}$  (рисунок 11). Кристаллическая структура  $\text{CsCu}_4(\text{TeO}_3)_2\text{Cl}_5(1)$  является самой простой из полученных соединений, и поэтому будет рассматриваться нами в первую очередь. Несмотря на то, что кристаллическая структура полученного соединения весьма стандартная для теллуриит-хлоридов, данное соединение является первым в своем классе: до сих пор не было известно ни одного теллуриит-хлорида цезия и меди. Полученные данные заполняют существующие пробелы по кристаллохимии теллуриит-хлоридов.

В кристаллической структуре имеются: одна позиция  $\text{Cs}^+$ , одна позиция  $\text{Cu}^{2+}$  и одна  $\text{Te}^{4+}$ . Координационное окружение цезия симметричное: атом  $\text{Cs}(1)$  координирован двумя атомами хлора  $\text{Cl}(1)$  и  $\text{Cl}(2)$  с расстоянием 3.62–3.71 Å (таблица 3), баланс валентности на атоме цезия равен 0,92 *ve* (таблица 4), атом  $\text{Cl}(2)$  частично заселен на 1/2. Двухвалентная медь представляет собой искаженный тетраэдр, в вершине которого располагается атом хлора, атом хлора также присутствует и в вершине квадрата, позицию которого, как правило, занимает кислород. Таким образом, атом  $\text{Cu}(1)$  координирован 3 атомами  $\text{O}$ , где связь  $\langle\text{Cu}-\text{O}\rangle$  составляет 1.91–2.01 Å и двумя атомами  $\text{Cl}$  с более длинными связями  $\langle\text{Cu}-\text{Cl}\rangle$  2.22–2.60 Å. Атом  $\text{Te}$  координирован тремя атомами  $\text{O}$  и представляет собой пирамиду  $\text{TeO}_3$ . Расстояние  $\langle\text{Te}-\text{O}\rangle$  находится в диапазоне 1.87–1.88 Å и является весьма типичным для четырехвалентного теллура. Баланс валентности был рассчитан с использованием параметров Бриса и О'Кифи для  $\text{Cs}^+-\text{Cl}$ ,  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cl}$  (Brese and O'Keeffe 1991) и для  $\text{Te}^{4+}-\text{O}$  по данным Милласа и Кристи (Mills and Christy 2013) (таблица 4). Кристаллическая структура  $\text{CsCu}_4(\text{TeO}_3)_2\text{Cl}_5(1)$  имеет слоистый характер (рисунок 12). Неподеленные электронные пары  $5s^2$  на катионах теллура и атомы хлора располагаются в межслоевом пространстве. Пирамиды меди  $\text{TeO}_3$  связываются с полиэдрами меди через общие атомы кислорода и образуют слой (рисунок 12 А). Атомов цезия связываются друг с другом через общие атомы хлора и формируют слой В (рисунок 12 В). Слои А и В связываются слабыми и длинными связями: атомы хлора являются общими для катионов цезия и для катионов меди.

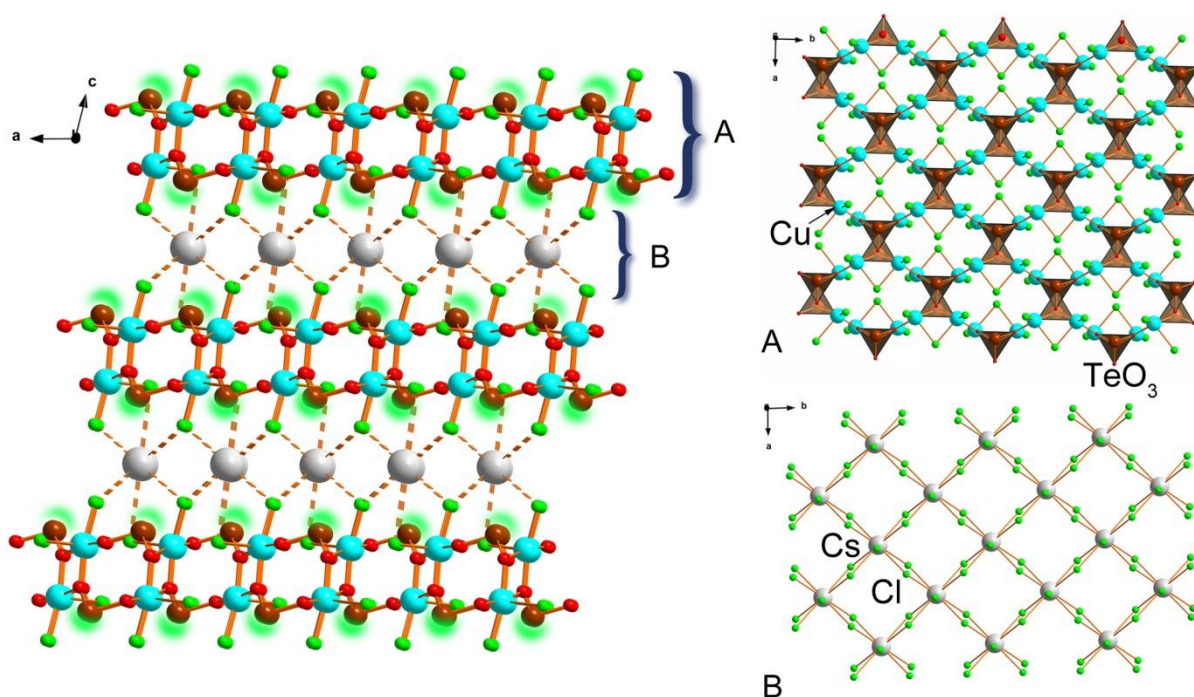


Рисунок 12. Общая проекция кристаллической структуры  $\text{CsCu}_4(\text{TeO}_3)_2\text{Cl}_5(1)$  вдоль оси  $b$  слева (зеленым выделены неподеленные электронные пары  $5s^2$  на катионах теллура), проекции слоев A и B вдоль оси  $c$  справа.

Таблица 3

Длины связей (Å) в кристаллической структуре  $\text{CsCu}_4(\text{TeO}_3)_2\text{Cl}_5(1)$

Cs(1) —	Cl(1)	3.6255x4
	Cl(2)	3.7172 x2
	Cl(1)	3.6377 x4
Cu(1) —	O(2)	1.9141
	O(3)	1.9286
	O(3)	2.0152
	Cl(1)	2.2292
	Cl(2)	2.6067
Te(1) —	O(3)	1.8748 x2
	O(2)	1.8774

Таблица 4

Баланс валентностей связей (в в.е.) для кристаллической структуры  $\text{CsCu}_4(\text{TeO}_3)_2\text{Cl}_5(1)$

	Cs1	Cu1	Te1	$\Sigma$
O2		0.52	1.22	1.74
O3		0.39	1.23 <sup>×2↓</sup>	2.12
		0.50		
Cl1	0.11 <sup>×4↓</sup>	0.54		1.38
	0.10 <sup>×4↓</sup>			
Cl2	0.04 <sup>×2↓</sup>	0.09		0.17
$\Sigma$	0.92	2.04	3.68	

### 3.3 Синтез и рентгеноструктурный эксперимент $\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})\text{Cl}_8(2)$ и $\text{CdCu}_2(\text{Te}_3\text{O}_8)\text{Cl}_2(3)$

Методом газового транспорта было получено еще два новых соединения  $\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})\text{Cl}_8(2)$  и  $\text{CdCu}_2(\text{Te}_3\text{O}_8)\text{Cl}_2(3)$ , синтезированных в системе  $\text{CuCl}_2\text{-TeO}_2\text{-PbO}$  и  $\text{CuCl}_2\text{-TeO}_2\text{-CdO}$ , соответственно. Рост кристаллов осуществлялся в кварцевых ампулах с вакуумом, которые были помещены в печь и в течение 24 часов выдержаны при температуре 450 °С, после чего ампулы были охлаждены в течение трех дней до комнатной температуры. Общая схема синтеза продемонстрирована на рисунке 14.

Новые полителлуриды свинца и кадмия демонстрируют способность к полимеризации теллуридных пирамид с образованием кластеров  $[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}$  в кристаллической структуре (2) и  $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$  в кристаллической структуре (3). Полиэдры  $\text{Te}^{4+}\text{O}_n$  демонстрируют тенденцию к образованию полианионов, в отличие от  $\text{Se}^{4+}$ - и  $\text{I}^{5+}$ -центрированных полиэдров. Степень полимеризации  $\text{Te}^{4+}_n\text{O}_m$  зависит от типа и количества катионов  $\text{Te}^{4+}$  в структуре. Для  $\text{TeO}_3$ ,  $\text{TeO}_4$  или  $\text{TeO}_5$  характерно расположение атомов O в одной координационной полусфере, и расположение неподеленной электронной пары  $5s^2$  в другой.

Наличие в структурах теллуридов таких больших катионов, как  $\text{Pb}^{2+}$  или  $\text{Cd}^{2+}$ , может приводить к образованию необычной структурной топологии, а также к проявлению интересных физических свойств. На сегодняшний день известно только одно соединение теллурида-хлорида с атомами свинца и меди —  $\text{PbCu}_2(\text{TeO}_3)_2\text{Cl}_2$  (Berdonosov et al. 2013). Теллуриды-хлориды с атомами кадмия и меди вовсе остаются неизвестными.



Кристаллическая структура второго соединения содержит пять симметрично-независимых позиций атомов  $\text{Pb}^{2+}$ , две позиции  $\text{Cu}^{2+}$  и четыре позиции  $\text{Te}^{4+}$  (рисунок 13). Координация атомов свинца является ассиметричной, что объясняется наличием неподеленных электронных пар на катионах  $\text{Pb}^{2+}$ . Короткие и сильные связи  $\text{Pb—O}$  расположены в одной координационной полусфере, в то время как длинные и слабые  $\text{Pb—Cl}$  в другой. Атомы  $\text{Te}(1)$  и  $\text{Te}(2)$  образуют тригональные пирамиды  $\text{TeO}_3$  с короткими связями в диапазоне от 1.8614(3) до 1.8908(2) Å для  $\text{Te}(1)$  и от 1.8365(3) Å до 1.8873(2) Å для  $\text{Te}(2)$ . Атомы  $\text{Te}(3)$  и  $\text{Te}(4)$  образуют  $\text{TeO}_4$  полиэдры.  $\text{Te}(3)$  имеет 3 короткие связи  $\text{Te—O}$  1.8940(2)-1.9231(3) Å и одну длинную связь  $\text{Te}(3)\text{—O}(4)$  2.3982(4) Å. Атом  $\text{Te}(4)$  координирован также, как и атом  $\text{Te}(3)$ . Координация  $\text{Te}$  демонстрирует типичное окружение для четырёхвалентного теллура с образованием  $\text{Te}(1)\text{O}_3$ ,  $\text{Te}(2)\text{O}_3$  и  $\text{Te}(3)\text{O}_4$ ,  $\text{Te}(4)\text{O}_4$  пирамид, которые соединяются через общие углы в кластеры  $[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ . Похожие изолированные кластеры  $[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}$  были ранее описаны в соединениях  $\text{Pr}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  (Ijjaali et al. 2003),  $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  (Shen and Mao 2004),  $\text{Sr}_3\text{Te}_4\text{O}_{11}$  (Dyatyatsev and Dolgikh 1999) и в  $\text{Ni}_{15}\text{Te}_{12}\text{O}_{34}\text{Cl}_{10}$  (Zhang et al. 2013).

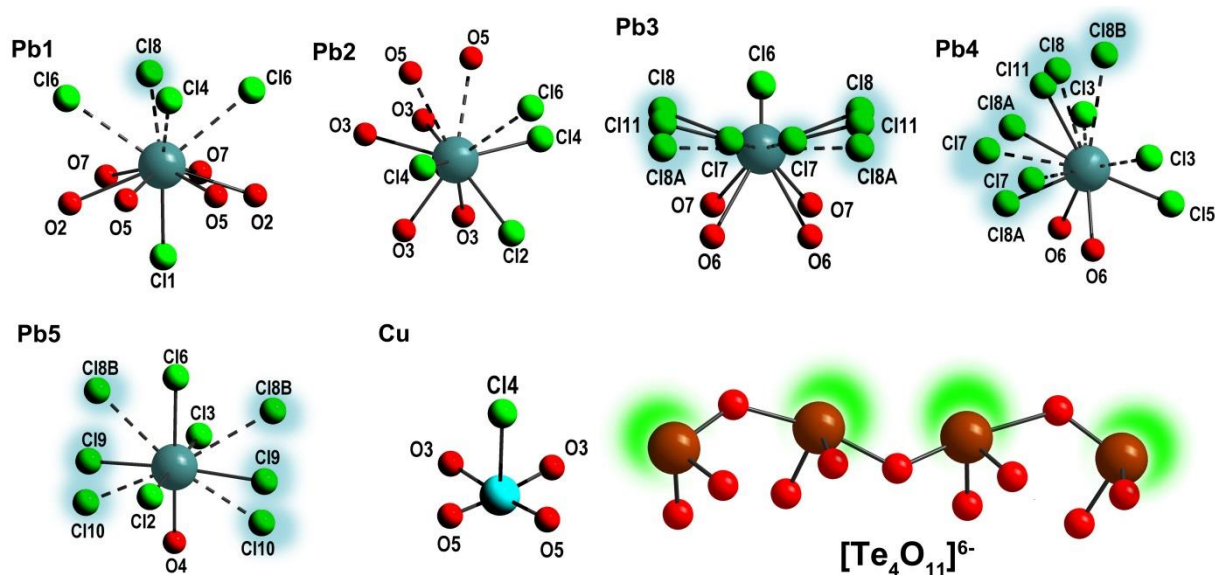


Рисунок 13. Координация атомов в кристаллической структуре  $\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})\text{Cl}_8(2)$  (синим цветом выделены слабозаселенные позиции хлора, зеленым цветом выделены неподеленные электронные пары  $5s^2$  на катионах  $\text{Te}^{4+}$ ).

Кристаллическая структура соединения (2) содержит 2 симметрично-независимые позиции меди с образованием  $\text{CuO}_4$  изолированных квадратов и  $\text{CuO}_4\text{Cl}$  полиэдров, где расстояние  $\langle \text{Cu—Cl} \rangle$  — 2.8921(3) Å. Основные особенности стереохимии двухвалентной меди были описаны в работах (Krivovichev et al., 2004,



2006; Burns *et al.*, 1995; Kovrugin *et al.*, 2015a,b). Принимая во внимание только сильнейшие связи А-О (А= Pb, Te, Cu), одномерный блок  $[\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})]^{8+}$  в структуре (2) может быть получен через ряд последующих преобразований, перечисленных на рисунке 15. Существующие позиции атомов Cl компенсируют положительный заряд блока  $[\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})]^{8+}$ , при этом атомы  $\text{Pb}^{2+}$  демонстрируют типичное галофильное поведение и располагаются вместе с атомами хлора (рисунок 14). Позиции Cl(1)–Cl(6) полностью заселены, в то время как остальные позиции хлора демонстрируют только частичное заселение. Частично заселенные позиции Cl(7)–Cl(13) разделены на отдельные зоны в структуре (2) (рисунок 14), что можно интерпретировать как возможные пути для ионной проводимости. Кристаллическая структура соединения (2) имеет слоистый характер. Слои сложены широкими лентами, в разрывах между которыми располагаются атомы хлора. Атомы хлора также присутствуют в межслоевом пространстве (рисунок 14). Рассчитанный баланс валентности и длины связей в кристаллической структуре (2) приведены в таблицах 5 и 6, соответственно.

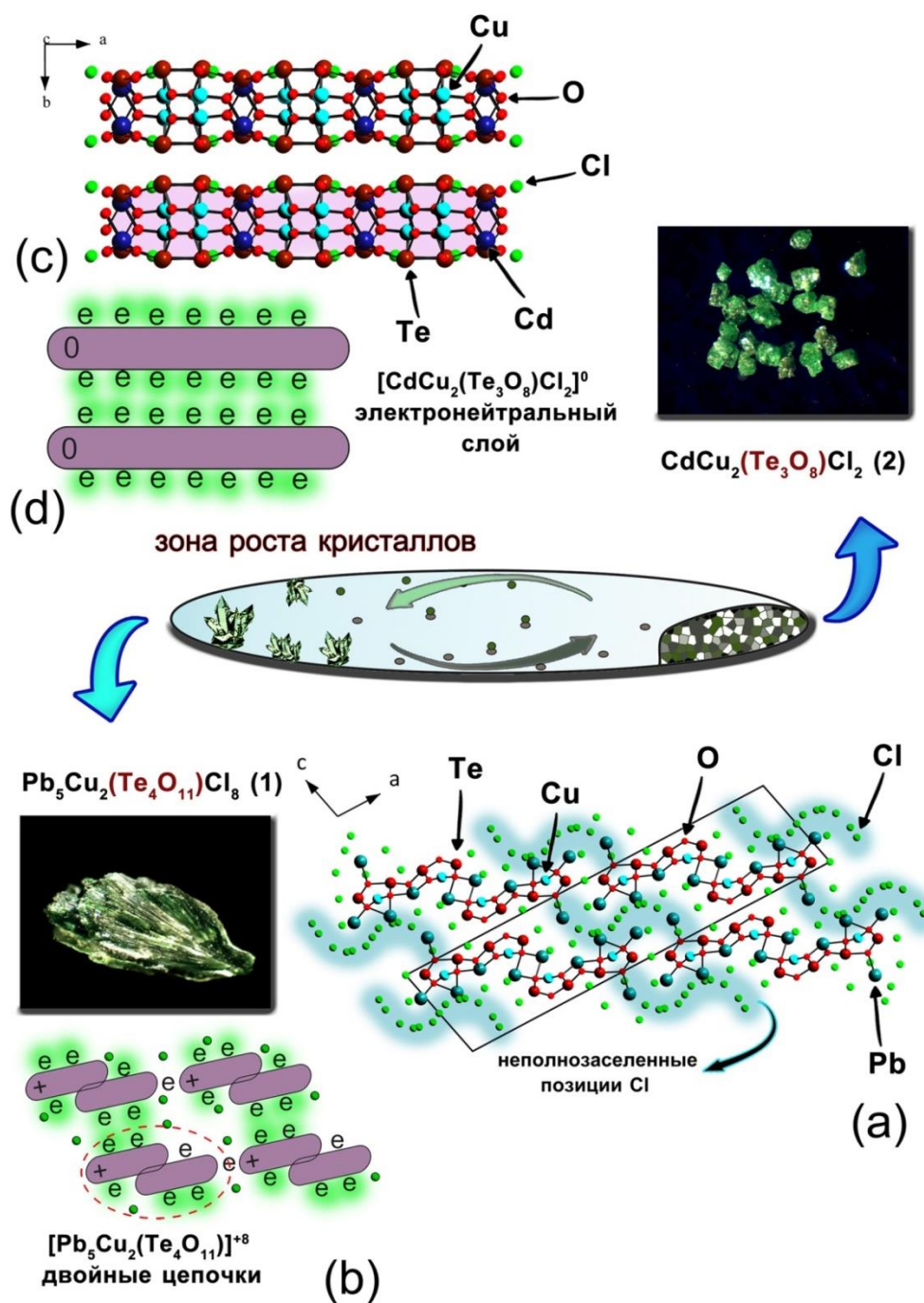


Рисунок 14. Проекция кристаллических структур 2 (снизу) и 3 (сверху) и их схематичные рисунки (неподеленные электронные пары на катионах  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Te}^{4+}$  обозначены как e) (a). Кристаллическая структура (2) представляет тип структурной постройки с положительно заряженным 1D блоком  $[\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})]^{8+}$ , отрицательно заряженными атомами  $\text{Cl}^-$  (слабозаселенные позиции хлора выделены голубым цветом) и с активными неподеленными электронными парами, которые располагаются между слоями (b). Кристаллическая структура (3) (c) состоит из электронейтральных слоев  $[\text{CdCu}_2(\text{Te}_3\text{O}_8)\text{Cl}_2]^0$  (d), которые соединяются посредством слабых A-Cl (A = металл) связей.

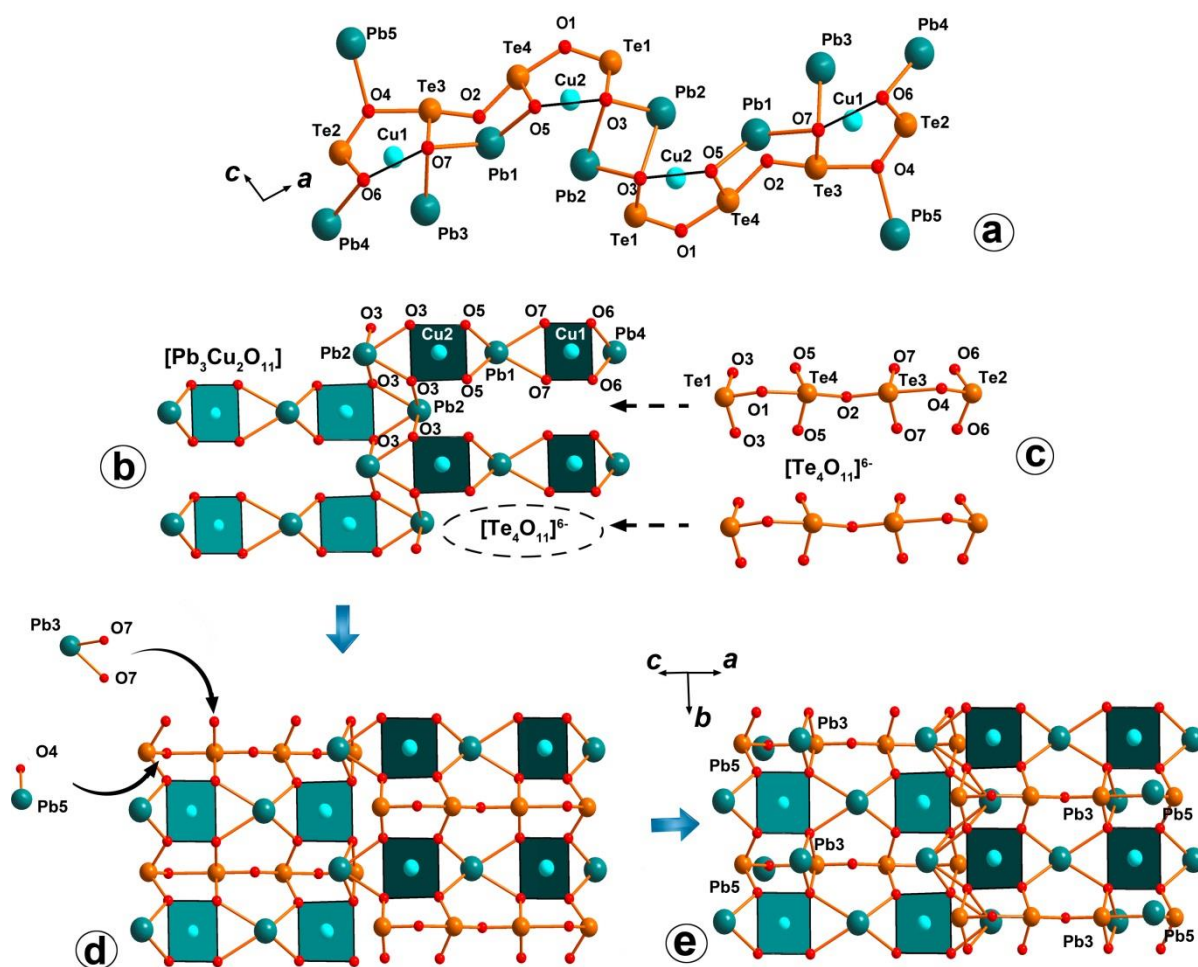


Рисунок 15.  $[\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})]^{8+}$  блок (а) в кристаллической структуре (2) может быть получен посредством последующих преобразований: (1)  $[\text{Pb}_3\text{Cu}_2\text{O}_{11}]$  кластер (b) состоит из  $\text{CuO}_4$  квадратов и односторонних полиэдров  $\text{PbO}_4$  и  $\text{PbO}_2$ , которые связываются между собой через общие атомы O(3) и центр инверсии; (2) полителлуритный комплекс  $[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}$  вводится (c) между блоком  $[\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})]$  (d) образуя  $[\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})]^{8+}$  блок (e).

Кристаллическая структура третьего соединения содержит одну позицию  $\text{Cd}^{2+}$ , одну позицию  $\text{Cu}^{2+}$  и две позиции  $\text{Te}^{4+}$  (рисунок 16). Атом Cd координирован четырьмя атомами кислорода, где расстояние  $\text{Cd}-\text{O}$  2.313(1)–2.414(1) Å и двумя атомами хлора —  $\text{Cd}-\text{Cl}$  2.540(2) Å с образованием неправильного полиэдра  $\text{CdO}_4\text{Cl}_2$ . Атом Te образует два типа полиэдров:  $\text{TeO}_3$  и  $\text{TeO}_4$ . Атом Te(1) образует три короткие Te(1)-O связи с расстоянием 1.883(1)–1.911(1) Å, в то время как атом Te(2) формирует четыре короткие связи Te(2)-O с расстоянием 1.868(1)–2.165(1) Å. Кристаллическая структура соединения (3) содержит одну симметрично-независимую позицию меди. Медь

координирована четырьмя атомами кислорода с образованием квадратов меди  $\text{CuO}_4$  (рисунок 16). Квадраты меди объединяются через общие ребра и формируют димеры  $\text{Cu}_2\text{O}_8$  (рисунок 16). Полиэдры  $\text{CdO}_4\text{Cl}_2$  и димеры  $\text{Cu}_2\text{O}_8$  объединяются через общие углы и образуют одномерную цепочку в кристаллической структуре **(3)** (рисунок 16 а,с). Пирамиды  $\text{TeO}_3$  и  $\text{TeO}_4$  формируют кластер  $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ . Кристаллическая структура соединения **(3)** может быть описана как переплетение двух одномерных единиц, образованных Cd,Cu-центрированными полиэдрами и пирамидами теллура, с образованием электронейтрального слоя параллельно плоскости (001) (рисунок 14 с). В межслоевом пространстве располагаются неподеленные электронные пары на катионах  $\text{Te}^{4+}$  (рисунок 14 d). Соединения с электронейтральными слоями, сформированные неподеленными электронными парами и переходными металлами, были недавно описаны как перспективные материалы в различных областях (Zimmermann and Johnsson 2014). Кристаллическая структура соединения **(3)** — это первый пример такого рода структурной архитектуры с катионами  $\text{Cd}^{2+}$ . Рассчитанный баланс валентности и длины связей в кристаллической структуре **(3)** приведены в таблицах 7 и 8, соответственно.

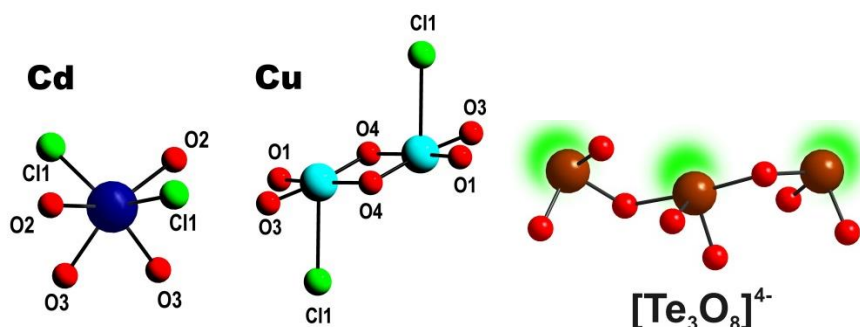


Рисунок 16. Координация атомов в кристаллической структуре соединения  $\text{CdCu}_2(\text{Te}_3\text{O}_8)\text{Cl}_2$ **(3)**

В результате исследования двух соединений  $\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})\text{Cl}_8$ **(2)** и  $\text{CdCu}_2(\text{Te}_3\text{O}_8)\text{Cl}_2$ **(3)** была написана статья в июле 2016 г.: D.O. Zinyakhina, O.I. Siidra, D.O. Charkin, E. V. Nazarchuk, R. S. Bubnova. Copper polytellurite-chlorides with  $\text{A}^{2+}$  cations ( $\text{A} = \text{Cd}, \text{Pb}$ ) obtained by CVT reactions. Inorganic Chemistry Communications, 71, 94–97 (2016).

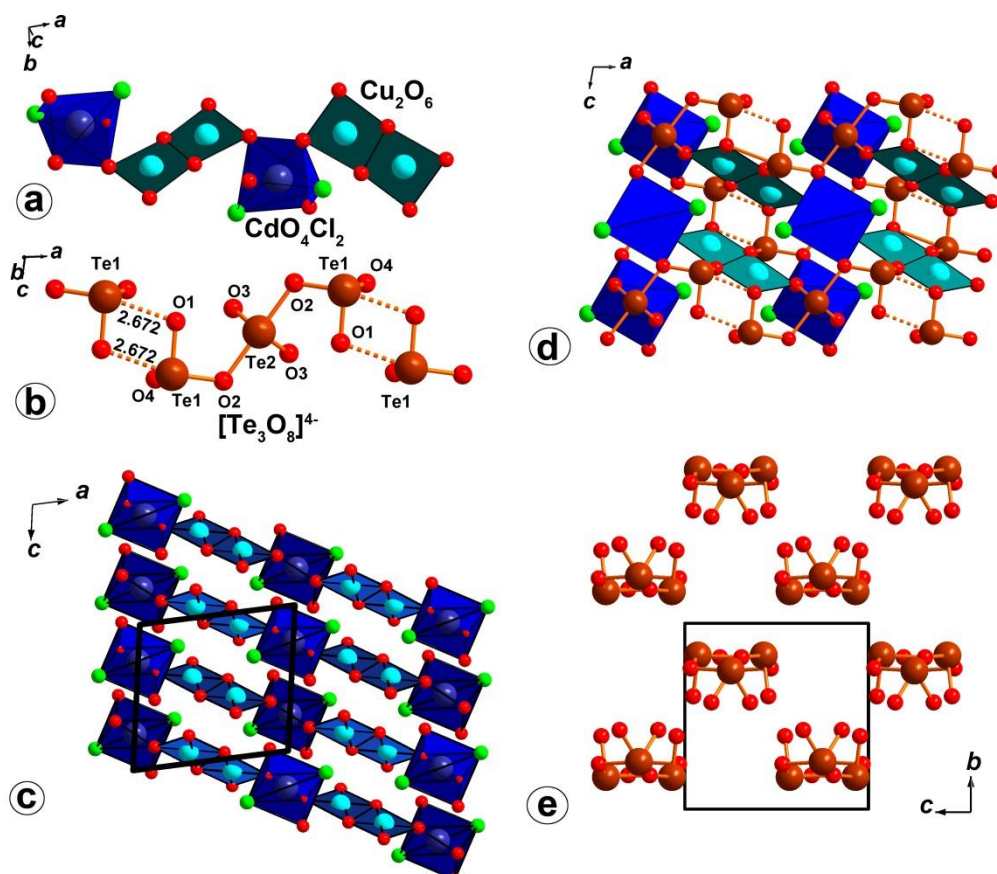


Рисунок 17.  $\text{Cu}_2\text{O}_6$  димеры и  $\text{CdO}_4\text{Cl}_2$  полиэдры связываются друг с другом в цепочки через общие атомы кислорода (а). Пирамиды  $\text{TeO}_4$  и  $\text{TeO}_3$  образуют  $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$  полителлуридные кластеры (тримеры) (b). Проекция электронейтрального слоя  $[\text{CdCu}_2(\text{Te}_3\text{O}_8)\text{Cl}_2]^0$  вдоль оси  $b$  (d). Проекция Cd-Cu оксохлорида вдоль оси  $b$  (без тримера  $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ ) (c). Тример  $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$  вдоль оси  $c$  (e).

Таблица 5

Баланс валентностей связей (в *в.е.*) для кристаллической структуры  $\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})\text{Cl}_8$  (I)

	Pb1	Pb2	Pb3	Pb4	Pb5	Cu1	Cu2	Te1	Te2	Te3	Te4
O1								1.37			0.68
O2	0.14 <sup>×2↓</sup>									0.16	0.79
O3		0.28 <sup>×2↓</sup> 0.18 <sup>×2↓</sup>					0.47 <sup>×2↓</sup>	1.26 <sup>×2↓</sup>			
O4					0.33				1.46	0.32	
O5	0.30 <sup>×2↓</sup>	0.17 <sup>×2↓</sup>					0.51 <sup>×2↓</sup>				1.32 <sup>×2↓</sup>
O6			0.13 <sup>×2↓</sup>	0.30 <sup>×2↓</sup>		0.44 <sup>×2↓</sup>			1.27 <sup>×2↓</sup>		
O7	0.18 <sup>×2↓</sup>		0.29 <sup>×2↓</sup>			0.48 <sup>×2↓</sup>				0.25 <sup>×2↓</sup>	
Cl1	0.52										
Cl 2		0.35			0.36						
Cl 3				0.27 <sup>×2↓</sup>	0.37						
Cl 4	0.18	0.34 <sup>×2↓</sup>									
Cl 5				0.30							
Cl 6	0.09 <sup>×2↓</sup>	0.07	0.31		0.35						
Cl 7			0.13 <sup>×2↓</sup>	0.11 <sup>×2↓</sup>			0.07				
Cl 8	0.05		0.07 <sup>×2↓</sup>	0.03							
Cl 8A			0.3 <sup>×2↓</sup>	0.13							
Cl 8B				0.10							
Cl 9				0.02	0.19 <sup>×2↓</sup>						
Cl 10					0.17 <sup>×2↓</sup>						
Cl 11					0.08 <sup>×2↓</sup>	0.04					
Σ	2.19	2.2	1.87	2.04	1.96	1.87	2.03	3.89	4.02	3.98	4.12



Таблица 6

Длины связей (Å) в кристаллической структуре  $\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})\text{Cl}_8$  (слабозаселенные позиции помечены \*)

Pb(1) —	O(5)	2.5435(4) x2	Pb(4) —	O(6)	2.5474(4) x2	Cu(2) —	O(3)	1.9511(2) x2
	Cl(1)	2.7680(5)		Cl(8A)*	2.6793(4)		O(5)	1.9238(2) x2
	O(7)	2.7949(4) x2		Cl(8A)*	2.7792(5)		Cl(4)	2.962(5)
	O(2)	2.9137(5) x2		Cl(5)	2.9718(6)	Te(1) —	O(1)	1.8614(3)
	Cl(4)	3.1706(5)		Cl(11)	2.9952(4)		O(3)	1.8908(2) x2
	Cl(6)	3.4201(5) x2		Cl(3)	3.0158(5) x2			
	Cl(8)*	3.4736(5)		Cl(7)*	3.0907(4) x2	Te(2) —	O(4)	1.8365(3)
Pb(2) —	O(3)	2.5925(3) x2	Pb(5) —	Cl(8)*	3.2060(4)		O(6)	1.8873(2) x2
	O(3)	2.8058(3) x2		Cl(8B)*	3.4569(6)	Te(3) —		
	Cl(2)	2.9146(5)		O(4)	2.5061(4)		O(2)	1.9231(3)
	Cl(4)	2.9237(5) x2		Cl(9)*	2.7469(5) x2		O(4)	2.3982(4)
	O(5)	3.1699(5) x2		Cl(3)	2.8978(5)	Te(4) —	O(7)	1.8940(2) x2
	Cl(6)	3.5103(7)		Cl(2)	2.9034(5)		O(1)	2.1171(4)
				Cl(6)	2.9147(5)		O(2)	2.0658(4)
Pb(3) —	O(7)	2.5730(3) x2	Cu(1) —	Cl(10)*	3.1021(5) x2	O(5)		1.8733(2) x2
	Cl(11)*	2.8382(5) x2		Cl(8B)*	3.4063(4) x2			
	Cl(8)*	2.9219(5) x2		O(6)	1.9766(3) x2			
	O(6)	2.9555(4) x2	O(7)		1.9458(2) x2	Cl(10)*		
	Cl(6)	2.9578(5)						
	Cl(7)*	3.0346(5) x2						
	Cl(8A)*	3.2427(5) x2						

Таблица 7

Баланс валентностей связей (в *в.е.*) для кристаллической структуры  $\text{CdCu}_2(\text{Te}_3\text{O}_8)\text{Cl}_2(\mathbf{3})$ .

	Cd1	Cu1	Te1	Te2	$\Sigma$
O1		0.47	1.2 0.18	$0.07^{\times 2\downarrow}$	1.92
O2	$0.25^{\times 2\downarrow}$		1.13	$0.61^{\times 2\downarrow}$	1.99
O3	$0.33^{\times 2\downarrow}$	0.53		$1.25^{\times 2\downarrow}$	2.11
O4		$0.47^{\times 2\downarrow \rightarrow}$	1.18		2.12
Cl1	$0.43^{\times 2\downarrow}$	0.03	0.25 0.20		0.88
$\Sigma$	2.03	1.97	4.14	3.86	

Таблица 8

Длины связей ( $\text{\AA}$ ) в кристаллической структуре  $\text{CdCu}_2(\text{Te}_3\text{O}_8)\text{Cl}_2(\mathbf{3})$

Cd(1) —	O(3)	2.3139(11)	2x	Te(2) —	O(3)	1.8685(10)	2x
	O(2)	2.4136(10)	2x		O(2)	2.1646(12)	2x
	Cl(1)	2.5399(5)	2x		O(1)	3.0204(2)	2x
Te(1) —	O(1)	1.8831(12)		Cu(1) —	O(3)	1.9098(8)	
	O(4)	1.8914(12)			O(1)	1.9473(13)	
	O(2)	1.9105(9)			O(4)	1.9483(9)	
	O(1)	2.6722(2)			O(4)	1.9499(12)	
	Cl(1)	3.0724(8)			Cl(1)	2.9164(4)	
	Cl(1)	3.2123(7)					

### 3.3.1. Высокотемпературная рентгенография $\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})\text{Cl}_8(\mathbf{2})$

Исследование соединения  $\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})\text{Cl}_8(\mathbf{2})$  методом высокотемпературной рентгенографии были проведены для установления особенностей температурной устойчивости и выявления возможных фазовых переходов. Образец был приготовлен на Pt–Rh подложке осаждением из спиртовой суспензии и исследован на дифрактометре Rigaku Ultima IV в температурном интервале 25–500 °C с шагом в 10 °C. Определение главных значений тензора термического расширения соединения  $(\mathbf{2})$  проводили с использованием программы ThetaToTensor (TTT) (Bubnova et al., 2013). Параметры элементарной ячейки при различных температурах были уточнены с использованием программы Toras.



Кристаллическая структура теллуриата свинца и меди не меняется до 320 °С, а затем происходит ее разрушение на ряд простейших соединений — CuO, Pb<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и Pb<sub>3</sub>TeO<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (рисунок 18). Графики зависимости параметров элементарной ячейки от температуры демонстрируют резкое увеличение значений *a*, *b*, *c* и объема. Тензоры структуры (2) демонстрируют расширение при температуре 350 °С перпендикулярно плоскости слоев, что согласуется с характером слоистой структуры и расположения наиболее слабых связей Pb-Cl и слабых связей неподеленных электронных пар на катионах Pb<sup>2+</sup> и Te<sup>4+</sup> (рисунок 19). Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры может быть описана следующими полиномными функциями:

$$a_t = 42.848(3) + (1.05(2) \times 10^{-3})t$$

$$b_t = 5.45(2) + (0.003(24) \times 10^{-3})t + (0.24(6) \times 10^{-6})t^2$$

$$c_t = 10.73(3) + (0.3(1) \times 10^{-3})t$$

$$\beta_t = 103.358(6) + (0.46(8) \times 10^{-3})t - (1.4(2) \times 10^{-6})t^2$$

$$V_t = 2435.1(7) + (164(3) \times 10^{-3})t$$

где *t* – это температура в градусах Цельсия. Соединение (2) расширяется анизотропно во всех кристаллографических направлениях:  $\alpha_{11} = 29$ ,  $\alpha_{22} = \alpha b = 3$ ,  $\alpha_{33} = 21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\mu = (\alpha_{11}\hat{c}) = 3^\circ$ ,  $\mu = (\alpha_{33}\hat{c}) = -4^\circ$  при комнатной температуре и  $\alpha_{11} = 32$ ,  $\alpha_{22} = \alpha b = 31$ ,  $\alpha_{33} = 22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\mu = (\alpha_{11}\hat{c}) = 6^\circ$ ,  $\mu = (\alpha_{33}\hat{c}) = -4^\circ$  при 350 °С. Соединение расширяется анизотропно, что согласуется с Pb-Cu-Te-комплексами, как наиболее прочными.

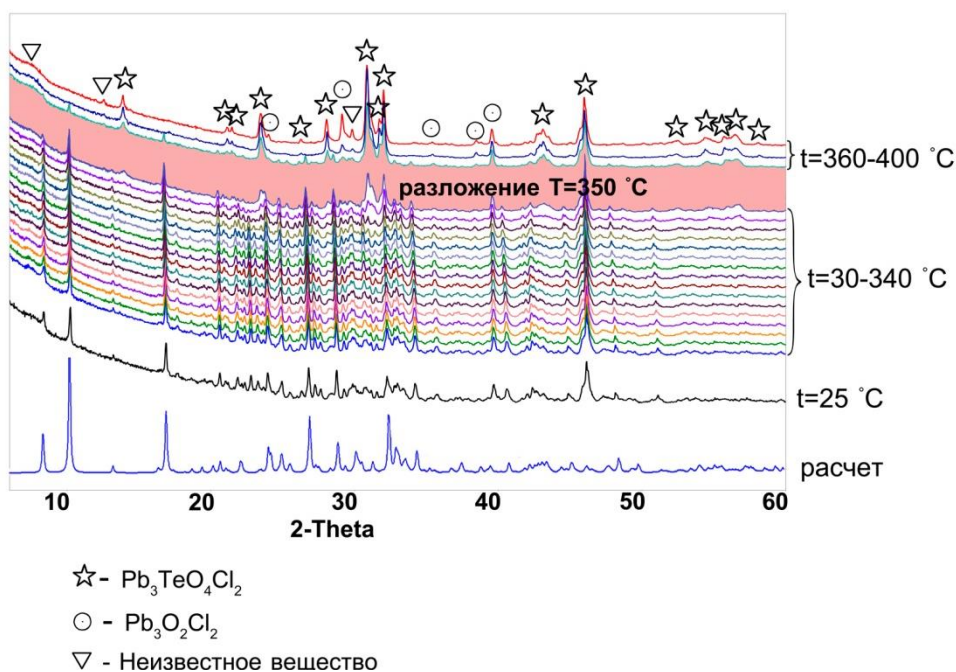


Рисунок 18. Высокотемпературная рентгенография кристаллической структуры Pb<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>(Te<sub>4</sub>O<sub>11</sub>)Cl<sub>8</sub> (2).

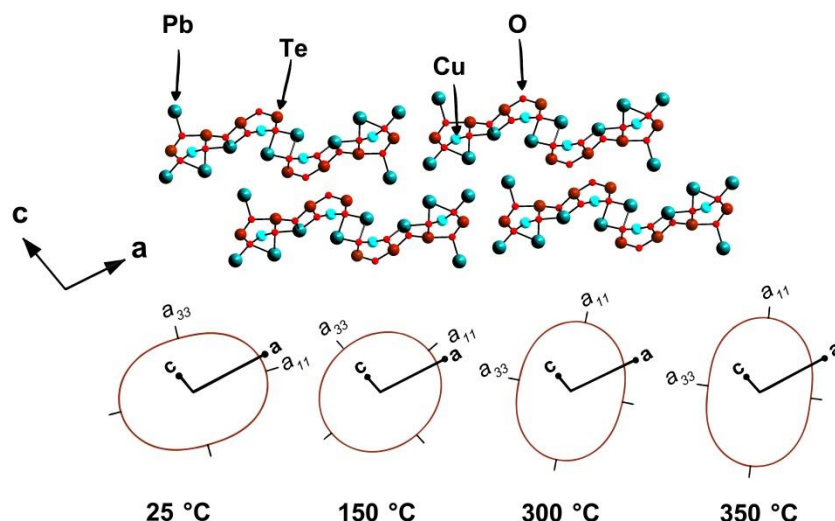


Рисунок 19. Тензоры расширения для соединения  $\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})\text{Cl}_8$  (2).3.5

### 3.4 Оксоцентрированные кластеры $[\text{O}_8\text{Pb}_9\text{Te}_4]^{18+}$ и $[\text{O}_8\text{Cu}_{12}\text{Te}]^{12+}$ в новых слоистых теллуридах меди и свинца

Теллуриды-хлориды свинца и меди демонстрируют тенденцию к образованию сложных и необычных структурных архитектур. Данное явление объясняется наличием неподеленных электронных пар на катионах свинца и теллура, а также влиянию эффекта Яна-Теллера на катионах двухвалентной меди. Всего существует 1385 соединений, содержащих в своем составе оксид теллура. При этом из них 774 соединения содержат только четырехвалентный теллур и 31 соединение, где одновременно встречаются катионы  $\text{Te}^{4+}$  и  $\text{Te}^{6+}$ . Соединения  $\text{Cu}^+{}_4\text{Cu}^{2+}\text{Pb}^{2+}{}_{11}(\text{Te}^{4+}\text{O}_3)_8\text{Cl}_{12}$  (**4**) и  $\text{Pb}^{2+}{}_8\text{Cu}^+{}_{10}[\text{Te}^{6+}\text{Cu}^{2+}{}_{12}\text{O}_8](\text{Te}^{4+}\text{O}_3)_8\text{Cl}_{24}$  (**5**) были получены в результате газотранспортной реакции из смеси реактивов  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  и  $\text{PbO}$ .

Кристаллическая структура соединения  $\text{Cu}^+{}_4\text{Cu}^{2+}\text{Pb}_{11}(\text{TeO}_3)_8\text{Cl}_{12}$  (**4**) состоит из шести симметрично-независимых позиций атомов свинца (рисунок 20 а). Весьма интересным является обнаружение атомов свинца со стереохимически пассивной неподеленной электронной парой  $6s^2$  с образованием симметричных полиэдров  $\text{PbO}_8$  (рисунок 20 а). Как демонстрирует геометрия полиэдра - неподеленная электронная пара  $6s^2$  является стереохимически-пассивной, о чем свидетельствует симметричная координация атома  $\text{Pb}(6)$ . За счет образования коротких и прочных связей  $\text{Pb}-\text{O}$  с расстоянием 2.64-2.80 Å (таблица 9), баланс валентности на атоме двухвалентного свинца  $\text{Pb}(6)$  равняется 1.79 ве (таблица 10). При этом каждый атом кислорода ( $\text{O}(1)$ ,  $\text{O}(3)$ ,  $\text{O}(4)$ ,  $\text{O}(7)$ ) координируется с еще двумя атомами свинца и с одним атомом

теллура с образованием гетерометаллических тетраэдров  $[\text{OPb}_3\text{Te}]$ . Таким образом, новый теллурид свинца и меди может быть также отнесен к большой группе анионоцентрированных соединений (Krivovichev et. al., 2013b). Восемь тетраэдров объединяются по общим ребрам с образованием кластера  $[\text{O}_8\text{Pb}_9\text{Te}_4]^{18+}$  (рисунок 20 б). В кристаллической структуре имеется четыре слабозаселенные позиции атомов меди, где атомы Cu(1) и Cu(2) имеют заселенности позиций по 0.5, в то время как атомы Cu(3) и Cu(4) - 0.7 и 0.8 соответственно. В структуре одновременно встречаются одновалентная ( $\text{Cu}^+$ ) и двухвалентная медь ( $\text{Cu}^{2+}$ ), разновалентные атомы меди располагаются друг под другом между кластерами  $[\text{O}_8\text{Pb}_9\text{Te}_4]^{18+}$  (рисунок 20 с). Атом Cu(1) координирован тремя атомами кислорода, где  $\langle\text{Cu}-\text{O}\rangle$  связь составляет 1.9 - 1.93 Å и одним атомом хлора  $\langle\text{Cu}-\text{Cl}\rangle$  - 2.97 Å, баланс валентностей на атоме Cu(1) равен 2.04 *ve*, что свидетельствует о том, что атомы Cu(1) принадлежат катиону двухвалентной меди, в то время как атомы Cu(2), Cu(3) и Cu(4) принадлежат одновалентной меди - баланс валентностей 0.76-1.05 *ve* (таблица 9, 10). Часть атомов меди тетраэдрически координирована атомами хлора, где заселенность позиции хлора также различна (s.o.f. : Cl(3) -0.5 , Cl(6A)-0.8, Cl(6B)-0.2, Cl(7A)-0.65, Cl(7B)-0.15, Cl(7C)-0.2). Тетраэдры  $\text{Cu}^+\text{Cl}_4$  связываются по общему ребру в димеры и далее в цепочки, изображенные на рисунке 20 с. Цепочки меди связывают слои кластеров, образуя каркас. В межслоевом пространстве располагаются анионы хлора и неподеленные электронные пары на катионах  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Te}^{4+}$ , что подтверждает галофильность неподеленных электронных пар. Баланс валентности был рассчитан с использованием параметров Кривовичева и Брауна для  $\text{Pb}^{2+}-\text{O}$ ,  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}$  (Krivovichev and Brown 2001),  $\text{Pb}^{2+}-\text{Cl}$ ,  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cl}$  с использованием параметров Бриса и О'Кифи (Brese and O'Keeffe 1991) и для  $\text{Te}^{4+}-\text{O}$  по данным Милласа и Кристи (Mills and Christy 2013) (таблица 8).

Соединение  $\text{Cu}^+\text{Cu}^{2+}\text{Pb}^{2+}_{11}(\text{Te}^{4+}\text{O}_3)_8\text{Cl}_{12}$ (4) кристаллизуется в нецентросимметричной группе *Aba2*, поэтому было решено исследовать нелинейно-оптические свойства на его кристаллах. Методом SHIM (second-harmonic imaging microscopy) предварительно выявлено, что нелинейно-оптический отклик для  $\text{Cu}^+\text{Cu}^{2+}\text{Pb}^{2+}_{11}(\text{Te}^{4+}\text{O}_3)_8\text{Cl}_{12}$  (183.91) ~ в 4 раза больше, чем на эталонных кристаллах KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) (42.91). Высокое значение нелинейно-оптической восприимчивости второго порядка  $\chi^{(2)}$  обусловлено ассиметричным окружением атомов меди и наличием эффекта Яна-Теллера. Нелинейно-оптический отклик также гораздо выше именно в многокомпонентных сложных оксидных соединениях с короткими связями  $\text{Te}-\text{O}$ .

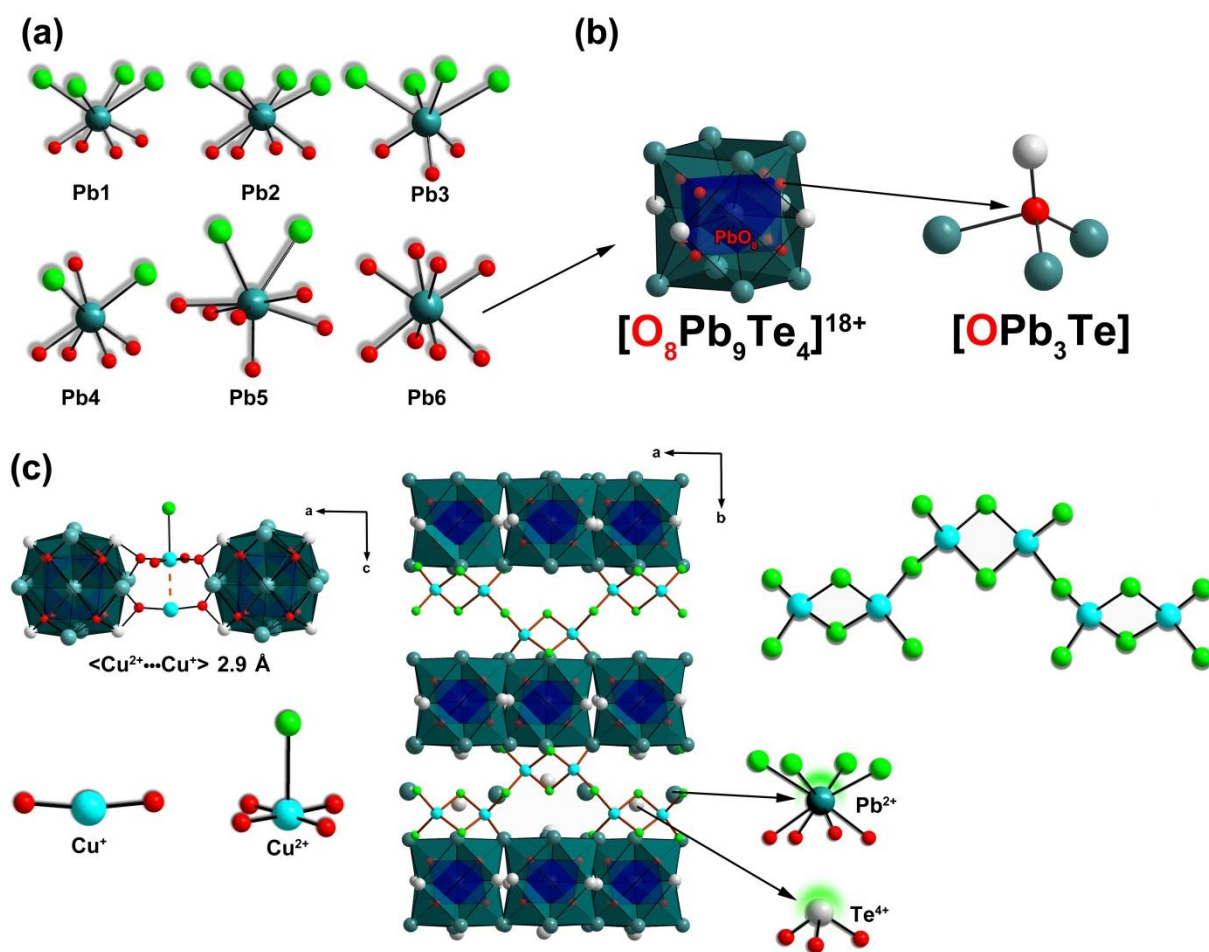


Рисунок 20. Координация атомов свинца в кристаллической структуре  $\text{Cu}^+_4\text{Cu}^{2+}\text{Pb}_{11}(\text{TeO}_3)_8\text{Cl}_{12}$ (4) (a); Образование кластера: восемь тетраэдров  $\text{OPb}_3\text{Te}$  объединяются по общим ребрам с образованием кластера  $[\text{O}_8\text{Pb}_9\text{Te}_4]^{18+}$  (b). Проекция двух кластеров вдоль оси b, между кластерами располагаются разновалентные атомы меди (c); общая проекция кристаллической структуры соединения (4): в межслоевом пространстве располагаются цепочки меди и атомы  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Te}^{4+}$  с неподеленными электронными парами (выделены зеленым цветом) (c).

Кристаллическая структура соединения  $\text{Pb}^{2+}_8\text{Cu}^{+}_{10}[\text{Te}^{6+}\text{Cu}^{2+}_{12}\text{O}_8](\text{Te}^{4+}\text{O}_3)_8\text{Cl}_{24}$ (5) очень схожа по своему облику с кристаллической структурой (4), однако в этом случае роль образования кластера принадлежит  $\text{Te}^{6+}$ . В кристаллической структуре (5) содержатся разновалентные катионы теллура  $\text{Te}^{4+/6+}$  атомы  $\text{Te}(1)$   $\text{Te}(2)$  принадлежат четырехвалентному теллуру, баланс валентности 3.56 и 3.64 *ве*, а атом  $\text{Te}(3)$  - шестивалентному, баланс валентности 5.84 *ве*. Как и в соединениях описанных выше, четырехвалентный теллур имеет ассиметричную координацию за счет присутствия

активной неподеленной электронной пары  $5s^2$ , в то время как у шестивалентного теллура неподеленная электронная пара отсутствует, и поэтому координация  $Te^{6+}$  симметричная. В кристаллической структуре (5) также имеются 2 позиции двухвалентного свинца и 5 позиций разновалентной меди  $Cu^+$  и  $Cu^{2+}$ .

Атом Pb(1) координирован шестью атомами O, где расстояние  $\langle Pb-O \rangle$  находится в диапазоне 2.46-2.76 Å и одним атомом Cl, где расстояние  $\langle Pb-Cl \rangle$  значительно больше, чем у O и равно 3.13 Å (таблица 11). Координация атома Pb(2) обратная: Pb(2) координирован двумя атомами O, где расстояние  $\langle Pb-O \rangle$  2.40-2.50 Å и шестью атомами Cl, где расстояние  $\langle Pb-Cl \rangle$  2.91-3.30 Å (рисунок 21). Атомы Pb(2) связываются друг с другом через общие атомы хлора (Cl(1) Cl(3) Cl(5)) и создают тример  $[Pb_3O_6Cl_{11}]$ , где расстояние  $\langle Pb-Pb \rangle$  равно 4.72 Å (рисунок 21 с).

Атом Te(3) координируется восемью атомами кислорода и представляет собой куб  $Te^{6+}O_8$ , длина связи  $\langle Te-O \rangle$  равна 2.11-2.14 Å (рисунок 21 а). Каждый атом кислорода может быть рассмотрен как центральный с образованием гетерометаллического тетраэдра  $[OCu_3Te]$ . Восемь тетраэдров объединяются через общие ребра и образуют кластер  $[O_8Cu_{12}Te]^{12+}$ . Вокруг кластера  $[O_8Cu_{12}Te]^{12+}$  пирамиды  $Te^{4+}O_3$  образуют второй куб и создают конструкцию «куб в кубе» (рисунок 21 а). Кластер  $[O_8Cu_{12}Te]^{12+}$  объединяется с большим кубом через квадраты меди по общим атомам кислорода.

Как уже говорилось выше, в кристаллической структуре содержатся разновалентные атомы меди: атомы Cu(1) и Cu(2) принадлежат катиону двухвалентной меди, баланс валентности 2.11 и 2.02 *ве*, соответственно, атомы Cu(3), Cu(4), Cu(5) принадлежат катиону одновалентной меди, баланс валентности 1.37, 1.48 и 1.59 *ве*. Также стоит отметить, что позиции меди Cu(4) и Cu(5) разупорядочены и заселены на 1/3. На рисунке 21 с продемонстрировано: атомы  $Cu^{2+}$  входят в координацию кластера  $[O_8Cu_{12}Te]^{12+}$ , в то время как атомы  $Cu^+$  находятся в межслоевом пространстве.

Кристаллическая структура соединения слоистая. В межслоевом пространстве располагаются тримеры свинца  $[Pb_3O_6Cl_{11}]$  и позиции одновалентной меди. Новый теллурит-хлорид свинца и меди является первым примером структуры, где одновременно присутствуют разновалентные атомы меди и теллура. В будущем планируется измерить магнитные свойства соединения и проверить его электронную проводимость.

Таблица 9

Длины связей (Å) в кристаллической структуре  $\text{Cu}^+_4\text{Cu}^{2+}\text{Pb}_{11}(\text{TeO}_3)_8\text{Cl}_{12}$  (**4**) (слабозаселенные позиции помечены \*)

Pb(1) —	O(9)	2,3639(5)	Pb(4) —	O(6)	2,4183(5)	Cu(1)* —	O(12)	1,9209(4)x2	Te(4) —	O(8)	1,8503(3)
	O(2)	2,3862(5)		O(5)	2,4964(4)		O(5)	1,9350(7)		O(10)	1,8758(5)
	O(10)	2,4320(5)		O(2)	2,5565(5)		Cl(3)	2,9702(8)		O(2)	1,9042(5)
	O(6)	2,5061(5)		O(1)	2,6239(5)						
	Cl(1)	3,2249(6)		O(3)	2,7121(5)	Cu(3)* —	Cl(7B)	1,5478(4)			
	Cl(4)	3,2961(11)		Cl(6A)*	3,2232(10)		Cl(7C)	2,2129(4)			
	Cl(4)	3,2995(11)		Cl(7A)*	3,4090(6)		Cl(6B)	2,2362(6)			
	Cl(5)	3,3259(6)					Cl(7A)	2,3258(4)			
			Pb(5) —	O(7)	2,4157(4)		Cl(6A)	2,3312(5)			
Pb(2) —	O(1)	2,3969(5)		O(12)	2,4903(6)		Cl(1)	2,3716(4)			
	O(10)	2,5580(4)		O(9)	2,6431(4)		Cl(4)	2,4688(5)			
	O(7)	2,6736(6)		O(11)	2,7554(5)						
	O(2)	2,6956(5)		O(4)	2,7887(6)	Cu(4)* —	Cl(7C)	1,7636(5)			
	Cl(2)	3,1058(6)		O(10)	2,8763(6)		Cl(6B)	2,1817(5)			
	Cl(5)	3,1150(11)		Cl(6A)*	3,1617(10)		Cl(6A)	2,3675(5)			
	Cl(6B)*	3,1287(9)		Cl(7A)*	3,4599(6)		Cl(7A)	2,3686(4)			
	Cl(1)	3,1371(11)					Cl(5)	2,3999(4)			
	Cl(4)	3,2288(6)	Pb(6) —	O(4)	2,6463(5)x2		Cl(7B)	2,4029(5)			
				O(1)	2,6662(5)x2		Cl(4)	2,4898(5)			
				O(3)	2,6853(5)x2						
Pb(3)—	O(8)	2,2343(6)		O(7)	2,8053(6)x2	Te(2) —	O(1)	1,8809(4)			
	O(4)	2,2896(5)					O(5)	1,8825(5)			
	O(3)	2,3376(5)	Te(1) —	O(11)	1,8739(5)		O(7)	1,8889(3)			
	Cl(1)	3,3311(11)		O(4)	1,8791(4)						
	Cl(3)*	3,3731(6)		O(3)	1,8977(3)	Te(3) —	O(9)	1,8635(4)			
	Cl(5)	3,3826(12)					O(6)	1,8785(5)			
	Cl(4)	3,4048(6)	Cu(2)* —	O(11)	1,8657(8)x2		O(12)	1,8838(3)			

Таблица 10

Баланс валентностей связей (в.е.) в кристаллической структуре  $\text{Cu}^+{}_4\text{Cu}^{2+}\text{Pb}_{11}(\text{TeO}_3)_8\text{Cl}_{12}$  (**4**) (слабозаселенные позиции помечены \*)

	Pb1	Pb2	Pb3	Pb4	Pb5	Pb6	Cu1*	Cu2*	Cu*	Cu4*	Te1	Te2	Te3	Te4
O1		0.41		0.26		0.24 <sup>×2↓</sup>						1.30		
O2	0.42	0.22		0.30										1.22
O3			0.46	0.22		0.23 <sup>×2↓</sup>					1.24			
O4			0.54		0.18	0.25 <sup>×2↓</sup>					1.30			
O5				0.34			0.49 <sup>×2↓</sup>					1.29		
O6	0.33			0.39									1.30	
O7		0.23			0.40	0.18 <sup>×2↓</sup>						1.27		
O8			0.57											1.4
O9	0.44				0.25								1.36	
O10	0.38	0.30			0.15									1.31
O11					0.20			0.38 <sup>×2↓</sup>			1.32			
O12					0.34		0.51 <sup>×2↓</sup>						1.29	
Cl1	0.15	0.19	0.11						0.2					
Cl 2		0.21												
Cl 3*			0.10				0.04 <sup>×2↓</sup>							
Cl 4	0.13	0.15	0.09						0.19	0.18				
Cl 5	0.12	0.21	0.1							0.23				
Cl 6A*				0.12	0.14				0.02	0.2				
Cl 6B*		0.04							0.01	0.08				
Cl 7A*				0.06	0.05				0.18	0.25				
Cl 7B*									0.34	0.34				
Cl 7C*									0.07	0.02				
Σ	2.10	1.97	1.96	1.69	1.72	1.79	2.04	0.76	1.05	0.99	3.86	3.86	3.95	3.94



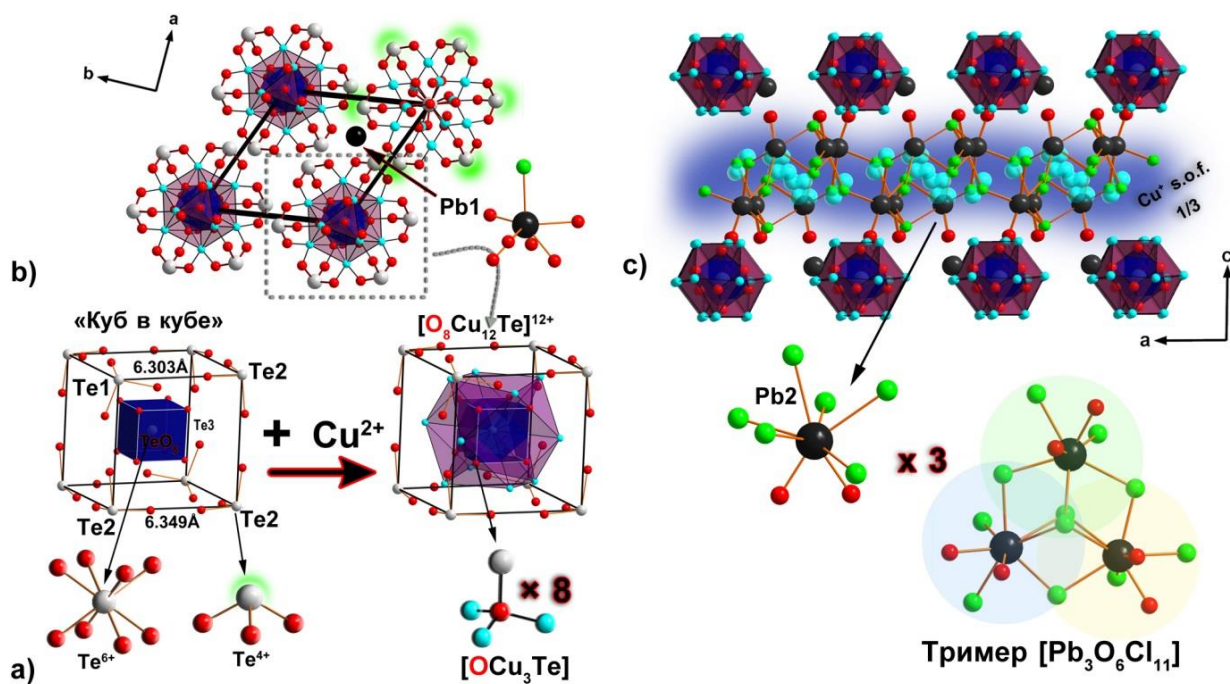


Рисунок 21. (а) Атом  $\text{Te}(3)$  в Кристаллической структуре  $\text{Pb}^{2+}_8\text{Cu}^{10}[\text{Te}^{6+}\text{Cu}^{2+}_{12}\text{O}_8](\text{Te}^{4+}\text{O}_3)_8\text{Cl}_{24}(\mathbf{5})$  координирован 8 атомами О и представляет собой куб  $\text{Te}^{6+}\text{O}_8$ ; каждый атом О может быть рассмотрен как центральный с образованием тетраэдра  $[\text{OCu}_3\text{Te}]$ ; 8 тетраэдров объединяются через общие ребра и образуют кластер  $[\text{O}_8\text{Cu}_{12}\text{Te}]^{12+}$ ; вокруг кластера  $[\text{O}_8\text{Cu}_{12}\text{Te}]^{12+}$  пирамиды  $\text{Te}^{4+}\text{O}_3$  образуют второй куб и создают конструкцию «куб в кубе». (b) Проекция кластера «куб в кубе» вдоль оси  $c$ , кластеры «куб в кубе» объединяются друг с другом через общие атомы кислорода на катионах  $\text{Te}^{4+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  и формируют слой. (c) Общая проекция кристаллической структуры вдоль оси  $b$  (без атомов  $\text{Te}^{4+}$  для упрощенного восприятия), в межслоевом пространстве располагаются тримеры  $[\text{Pb}_3\text{O}_6\text{Cl}_{11}]$  и слабозаселенные позиции меди.



Таблица 11

Длины связей (Å) в кристаллической структуре  $\text{Pb}^{2+}_8\text{Cu}^{+}_{10}[\text{Te}^{6+}\text{Cu}^{2+}_{12}\text{O}_8](\text{Te}^{4+}\text{O}_3)_8\text{Cl}_{24}(\mathbf{5})$

Pb(1)—	O(4)	2.465(9)×3	Cu(2)—	O(5)	1.919(9)
	O(6)	2.761(9)×3		O(2)	1.944(9)
	Cl(6)	3.134(8)		O(3)	1.951(10)
Pb(2)—				O(1)	1.948(4)
	O(3)	2.405(10)		Cl(2)	2.922(4)
	O(5)	2.505(9)			
	Cl(5)	2.912(4)			
	Cl(4)	2.987(4)			
	Cl(5)	3.079(4)			
	Cl(1)	3.156(3)			
	Cl(3)	3.276(4)	Cu(3)—	Cl(2)	2.281(5)
Te(1)—	Cl(4)	3.299(4)		Cl(4)	2.301(6)
				Cl(5)	2.443(6)
	O(5)	1.890(9)×3		Cl(6)	2.687(6)
Te(2)—	O(6)	1.867(9)			
	O(4)	1.889(9)			
	O(3)	1.887(9)	Cu(4)—	Cl(5)	2.262(11)
Te(3)—				Cl(3)	2.327(12)
	O(1)	2.113(15)×2		Cl(4)	2.406(11)
	O(2)	2.142(8)×6		Cl(5)	2.534(14)
Cu(1)—	O(6)	1.904(9)	Cu(5)—	Cl(3)	2.242(12)
	O(2)	1.941(8)		Cl(5)	2.299(14)
	O(4)	1.946(9)		Cl(6)	2.383(17)
	O(2)	1.950(9)		Cl(4)	2.489(17)
	Cl(2)	2.717(4)			

Таблица 12

Баланс валентностей связей (в.е.) в кристаллической структуре  $\text{Pb}^{2+}_8\text{Cu}^{+}_{10}[\text{Te}^{6+}\text{Cu}^{2+}_{12}\text{O}_8](\text{Te}^{4+}\text{O}_3)_8\text{Cl}_{24}(\mathbf{5})$   
(слабозаселенные позиции помечены \*)

	Pb1	Pb2	Cu1	Cu2	Cu3	Cu4*	Cu5*	Te1	Te2	Te3
O1				0.47						0.76
O2			0.48	0.48						0.72
			0.47							
O3		0.41		0.47					1.20	
O4	0.36 <sup>×3↓</sup>		0.48						1.19	
O5		0.33		0.51				1.19 <sup>×3↓</sup>		
O6	0.20 <sup>×3↓</sup>		0.54						1.26	
Cl1		0.18								
Cl 2			0.14	0.08	0.47					
Cl 3		0.13				0.41	0.52			
Cl 4		0.24			0.44	0.33	0.27			
		0.13								
Cl 5		0.36			0.30	0.49	0.45			
		0.23				0.24				
Cl 6	0.20				0.16		0.36			
Σ	1.86	2.05	2.11	2.02	1.37	1.48	1.59	3.56	3.64	5.84

Таким образом, результаты проведенного исследования демонстрируют, что соединения свинца с галогенами имеют тенденцию к образованию структур со слоистыми мотивами. Атомы свинца могут проявлять различную степень стереохимической активности в зависимости от наличия и образования связи с сильными Льюисовскими основаниями. Атомы меди и теллура могут одновременно находиться в двух валентных состояниях, что делает кристаллохимию теллурит-хлоридов свинца и меди еще более притягательной с фундаментальной точки зрения. В соединениях атомы хлора и неподеленные электронные пары располагаются в одних и тех же областях структуры - мицеллах. Данное обстоятельство свидетельствует также об электрофильности неподеленных электронных пар.

Исследование медь-теллуритных систем свинца, кадмия и цезия легли в основу пяти новых материалов со сложной структурной топологией. Результаты нашего исследования явились подтверждением эффективности метода газового транспорта для синтеза различных слоистых материалов на основе теллура.

#### 4. Оксокарбонаты свинца

Карбонаты – это очень распространенный класс минералов на нашей Земле. Основой структуры всех карбонатов являются правильные треугольники  $\text{CO}_3$ , которые, как правило, располагаются параллельно относительно друг друга, формируя при этом слои. Большинство карбонатов кристаллизуются в тригональной, гексагональной и ромбической сингониях. По данным сайта <https://www.mindat.org> известно всего 17 карбонатов свинца, самым распространенным из которых является церуссит  $\text{PbCO}_3$ . Церуссит – это ценная свинцовая руда. Условия образования карбонатов свинца весьма разнообразны: осадочно-морские отложения, гидротермальные месторождения, кора выветривания, а также зоны окисления рудных месторождений. Например, в ходе окисления галенита  $\text{PbS}$  образуются церуссит  $\text{PbCO}_3$  (Palache et al., 1951) и гидроцеруссит  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  (Keller, 1977), а также могут образовываться такие редкие минералы, как плюмбонакрит  $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$  (Rumsey et al., 2012), абеллаит  $\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$  (Ibáñez-Insa et al., 2017), симезит,  $\text{Pb}_{10}(\text{SO}_4)\text{O}_7\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})$  (Welch et. al., 2000). Также существует большая вероятность обнаружения новых минералов и минеральных фаз.

Изучение оксокарбонатов свинца на сегодняшний день является весьма актуальным вопросом с точки зрения эколого-геохимических проблем, а также для понимания физико-химических процессов мобилизации и миграции свинца из зон отработанных месторождений

полиметаллов. Необходимо искать пути иммобилизации свинцовых отходов, чтобы предотвратить распределение свинца в биосфере. Включаясь во все типы миграций и биологический круговорот, свинец неизбежно приводит к загрязнению важнейших жизнеобеспечивающих природных сред: воды, атмосферного воздуха, почвы (Hashim et al. 2011). Наибольшей опасности подвержены те районы, где добывается и обогащается свинцовая руда. Изучение и знание кристаллохимии минералов свинца необходимо для понимания вопросов транспортировки и повторного осаждения свинца во время выветривания. Среди минералов, в частности среди карбонатов свинца и гидроксокарбонатов, известны основные фазы, образующиеся при окислении свинца, которые используются сегодня в современной промышленности в качестве стабилизаторов полимеров (Grossman and Lutz, 2000).

С древних времён человек пользовался различными составами, которые изготавливались на основе карбоната свинца. Примером может служить белая пудра. Её в косметических целях использовали и древние греки, и модницы средних веков. В средние века была популярна белоснежная кожа, это считалось признаком благородного происхождения. Даже королева Англии, Елизавета I, использовала белую пудру, делая маски, в состав которых входил свинец. Пудра наносила коже неизгладимый вред, но именно ее и использовали женщины вплоть до XIX века. Вполне возможно, использование такой небезопасной косметики повлияло на продолжительность жизни женщин в те времена. В настоящее время, несмотря на большое внимание к проблеме токсичности свинца, металл продолжает обнаруживаться в некоторых косметических продуктах.

Образование и присутствие свинцовых фаз, в частности  $PbCO_3$ , является одной из основных добавок в краски, которые имеют большое значение для археологии и идентификации произведений искусств (Gonzalez et al., 2016; Welcomme et al., 2006; Scott et al., 2003). Кроме того,  $PbCO_3$  - карбонат свинца, является важным компонентом как в художественной, так и в строительной сферах. Тогда это был единственный белый цвет, который использовался в европейских картинах вплоть до XIX века. Ранее для защиты от коррозии использовали свинцовые лаки и краски (свинцовые белила – гидроцеруссит,  $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ , свинцовый сурик –  $Pb_3O_4$  (иногда глет,  $PbO$ ) и ярко-желтый свинцовый крон – крокоит,  $PbCrO_4$ ), но на сегодняшний день, из-за высокой токсичности свинца свинцовые белила, сурик и крон используются только в качестве художественных красок.

Нидерландский художник-постимпрессионист Винсент Виллем Ван Гог, как и многие другие художники того времени, использовал в составе своих красок свинцовый сурик ярко-оранжевого цвета и белые свинцовые белила. Однако, спустя некоторое время, картина

начинала терять свой цвет, в частности ярко-оранжевый. Ученый-исследователь Ванмеерт и его соавторы исследовали причину выцветания красок на картине Ван Гога «Пшеничный стог под облачным небом» (Vanmeert et al. 2015). Ученые обнаружили, что под действием света ярко-желтый свинцовый крон разрушался (выцветал) с образованием белого налета, состав которого был идентифицирован с помощью рентгенофазового анализа. Новообразованные фазы оказались гидроцерусситом  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  (Keller, 1977) и плюмбонакритом  $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$  (Rumsey et al., 2012). Ранее не было известно случаев присутствия плюмбонакрита в составе красок.

Также, ученые исследовали причину почернения лиц ангелов в 800-летней византийской рукописи (рисунок 22). Британская библиотека, которая владела этой книгой с начала 19 века, обнаружила, что большие площади цветных иллюстраций почернели, несмотря на то, что изначально они были белыми. Белый свинцовый пигмент превратился в черный сульфид свинца (II) из-за реакции между гидроксокарбонатом свинца и сероводородом, который испускался газовыми лампами, используемыми в музее в викторианскую эпоху (1837—1901 гг.).



Рисунок 22. Византийская рукопись, серия чтения на основе Евангелия, 1220, Британская библиотека. Лица ангелов были белыми, но стали черными.

На сегодняшний день известно три минерала гидроксокарбонатов свинца: гидроцеруссит  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  (Keller, 1977), плюмбонакрит  $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$  (Rumsey et al., 2012) и абеллаит  $\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$  (Ibáñez-Insa et al., 2017).

В природе оксокарбонаты свинца приурочены к зоне окисления рудных (Pb, Zn, Mn, Cu) месторождений Лангбан (Långban), Швеция; Мерехэд карьер (Merehed Quarry),

Великобритания; Лаврион (Laugion), Греция и месторождение Комбат (Kombat mine), Намибия. Данные минералы ассоциируют с такими порообразующими минералами как: кварц, кальцит, доломит, и гидрооксидами марганца и железа, а также с такими минералами как: владкривовичевит ( $[\text{Pb}_{32}\text{O}_{18}][\text{Pb}_4\text{Mn}_2\text{O}]\text{Cl}_{14}(\text{BO}_3)_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : Siidra *et al.*, 2013c), дамараит ( $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}(\text{OH})$ : Criddle *et al.*, 1994), симезит ( $\text{Pb}_{10}(\text{SO}_4)\text{O}_7\text{C}_{14}(\text{H}_2\text{O})$ : Welch *et al.*, 2000), риктурнерит ( $\text{Pb}_7\text{O}_4[\text{Mg}(\text{OH})_4](\text{OH})\text{C}_{13}$ : Rumsey *et al.*, 2012) (Рис 2), мереедит ( $\text{Pb}_{47}\text{O}_{24}(\text{OH})_{13}\text{Cl}_{25}(\text{BO}_3)_2(\text{CO}_3)$ : Welch *et al.*, 1998)), мандипит ( $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ : Spencer and Mountain, 1923).

#### 4.1. Историческое обнаружение гидроцеруссита

Гидроцеруссит,  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  является достаточно распространенным минералом на месторождениях, отмеченных выше. Ранее не было известно ни одной расшифровки кристаллической структуры гидроцеруссита на основе монокристаллических данных. Впервые гидроксокарбонат свинца был обнаружен в 1877 году исследователем Норденшёльдом на месторождении Лангбан в Швеции и был назван гидроцерусситом (Nordenskiöld 1877). В составе нового минерала тогда было обнаружено два атома свинца, один атом углерода и один атом водорода. Более подробных данных химического анализа в работе Норденшёльда не было приведено. При изучении кристаллов из месторождения Лангбан, наши исследования показали, что заявленные кристаллы «гидроцеруссита» являются на самом деле плюмбонакритом, но данное обстоятельство не отрицает обнаружение и самого гидроцеруссита на месторождении Лангбан (таблица 13). Как было выявлено нами позднее, гидроцеруссит и плюмбонакрит образуют тесные сростания друг с другом, но могут встречаться и по отдельности.

Затем «гидроцеруссит» был найден французским ученым Лакрой сначала в 1885 году в Шотландии, а в 1896 году в древних шлаковых отвалах округа Ларион в Греции. Отметим, что при изучении образцов «гидроцеруссита» из шлаковых отвалов округа Лаврион нами была обнаружена новая минеральная фаза  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  с параметрами:  $a = 5.2514(7)$ ,  $c = 29.428(6)$  Å (таблица 13). В 1896 году было невозможно верно идентифицировать кристаллы оксокарбонатов свинца, которые и внешне, и по химическому составу очень схожи с гидроцерусситом, поэтому обнаруженная фаза по ошибке была отнесена к гидроцерусситу.

Спустя 19 лет, в 1915 году гидроцеруссит был замечен российским геологом Пилипенко на Алтае (Pilipenko, 1915). А в 1923 году появилась первая обобщенная работа

по гидроцерусситу из разных месторождений (Spencer and Mountain 1923). В работе учёных Спенсера и Маутейна присутствуют кристаллографические описания минерала, его некоторые оптические свойства и химический анализ. Спенсер и Маутейн также выделяют тесную ассоциацию редких свинцовых минералов (рисунок 23).

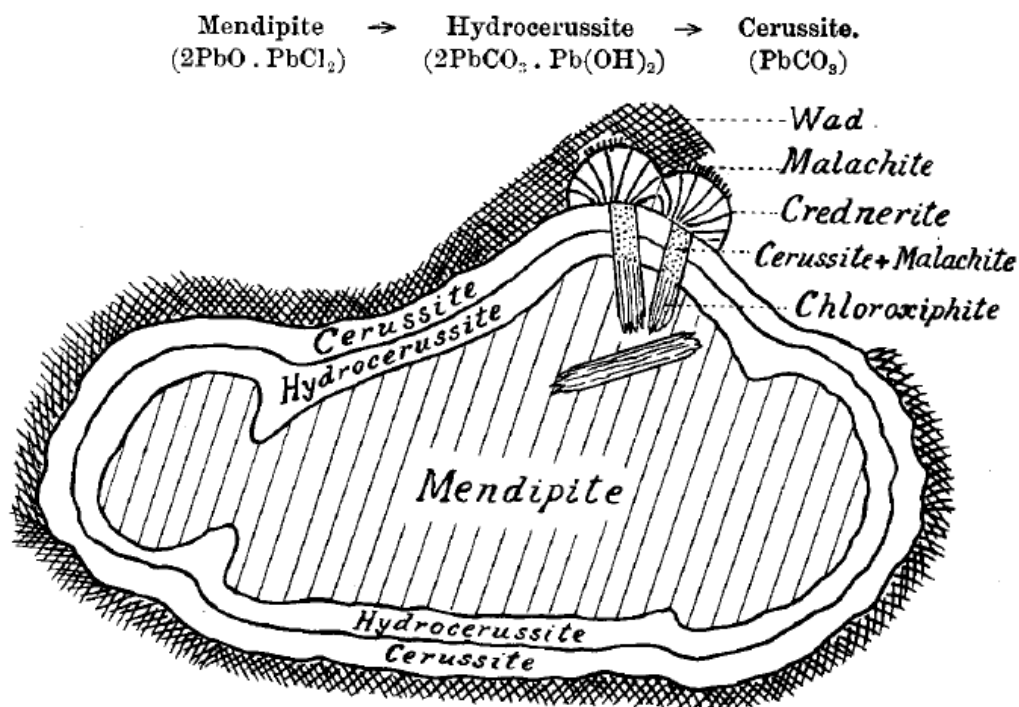


Fig. 1. Diagram to represent the alteration products of Mendipite and Chlorocephite.

Рисунок 23. Тесные сростания церуссита  $\text{PbCO}_3$ , гидроцеруссита  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ , менипита  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ , хлороксифита  $\text{Pb}_3\text{CuO}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2$  (Spencer and Mountain 1923).

В 1953 году появляются первые данные о параметрах элементарной ячейки гидроцеруссита:  $a = 5.24$   $c = 23.74$  Å, отметим сразу, что данные параметры были определены достаточно точно и верно (Kokkoros and Vassiliadis 1953). В 1956 году Ковлей также изучал пластинчатые кристаллы оксокарбоната свинца  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$  ( $= \text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ), но параметры элементарной ячейки были приведены другие:  $a = 9.06$ ,  $c = 24.8$  Å. Как мы теперь знаем, данные параметры принадлежат минералу плюмбонакриту, который тесно ассоциирует с гидроцерусситом и внешне неотличим от него. Через год выходит похожая статья о синтетическом оксокарбонате свинца, с такой же ошибкой: формула  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ , параметры элементарной ячейки:  $a = 9.1064$ ,  $c = 24.839$  Å (Katz and Lefker 1957). В минералогических сборниках публикуют неверные данные о гидроцеруссите, основанные на последних статьях, которые получили широкое распространение.

Спустя 10 лет, в 1967 году в журнале *American Mineralogist* публикуются новые данные о гидроцеруссита, которые основываются на статье Олби (Olby 1966). В своей работе Олби пишет о возникшей путанице, которая произошла из-за близкого химического состава гидроцеруссита и плюмбонакрита. Олби приводит верные данные параметров элементарной ячейки для обоих минералов (Olby 1966).

До XXI века не было данных о кристаллической структуре гидроцеруссита. Первой работой является исследование Мартинетто и его соавторов, выполненное в 2002 году на поликристаллических синтетических образцах (Martinetto *et al.*, 2002). Мартинетто достаточно точно определил параметры элементарной ячейки гидроцеруссита и установил сильную разупорядоченность ряда атомов свинца.

В 2010 году Рик Тернер при изучении гидроцеруссита на месторождении Мерехед выявил несколько структурных модификаций этого минерала (Turner and Rumsey 2010).

В 2013 году автором были изучены разноокрашенные и зональные кристаллы гидроцеруссита с разных месторождений: Лангбан (Långban), Швеция; Мерехэд карьер (Merehed Quarry), Великобритания; Лаврион (Laurion), Греция и с месторождения Комбат (Kombat mine), Намибия. Предварительно, методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа было установлено 6 различных *структурных модификаций* оксокарбонатов свинца (таблица 13).

Таблица 13.

Параметры элементарных ячеек *структурных модификаций* оксокарбонатов свинца

	$a = b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Место отбора
(1)	5.231(4)	23.668(1)	Мерехэд карьер, Великобритания
(2)	9.106(2)	24.839(3)	Мерехэд карьер, Великобритания и Лангбан, Швеция
(3)	5.300 (2)	13.761(2)	Комбат, Намибия
(4)	5.284(7)	29.406(3)	Лаврион, Греция
(5)	5.263(2)	40.772(4)	Мерехэд карьер, Великобритания
(6)	9.138(1)	40.852(3)	Мерехэд карьер, Великобритания

Результаты, полученные в ходе исследования, показали, что все образцы оксокарбонатов свинца из Лангбана, из музея Естественной истории в Швеции, являются плюмбонакритом,  $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$ , параметры элементарной ячейки под цифрой (2). Далее



будут подробно рассмотрены остальные пять *структурных модификаций* оксокарбонатов свинца.

#### 4.2. Описание кристаллической структуры гидроцеруссита из Мерехед карьера

Исследование минералов и синтетических соединений гидроксокарбонатов свинца методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа является достаточно сложным процессом из-за пластинчатых сдвойникованных кристаллов и высокой абсорбции рентгеновских лучей. Кристалл гидроцеруссита из Мерехед карьера (рисунок 24) был установлен на тонком стеклянном волокне и размещен на рентгеновском дифрактометре Bruker DUO APEX II CCD. Структурная модель гидроцеруссита была получена в пространственной группе  $R\bar{3}m$  в соответствии с ранее полученными данными по порошку для синтетического аналога гидроцеруссита (Martinetto *et al.*, 2002). Структура была уточнена до  $R_1 = 0,021$  (таблица 14). Во время уточнения была применена следующая матрица двойникования:  $[0\ 1\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ 1]$ . Структура была доработана с использованием программного пакета SHELX (Sheldrick, 2015). Межатомные расстояния указаны в таблице 15. Положения атомов водорода локализованы не были.

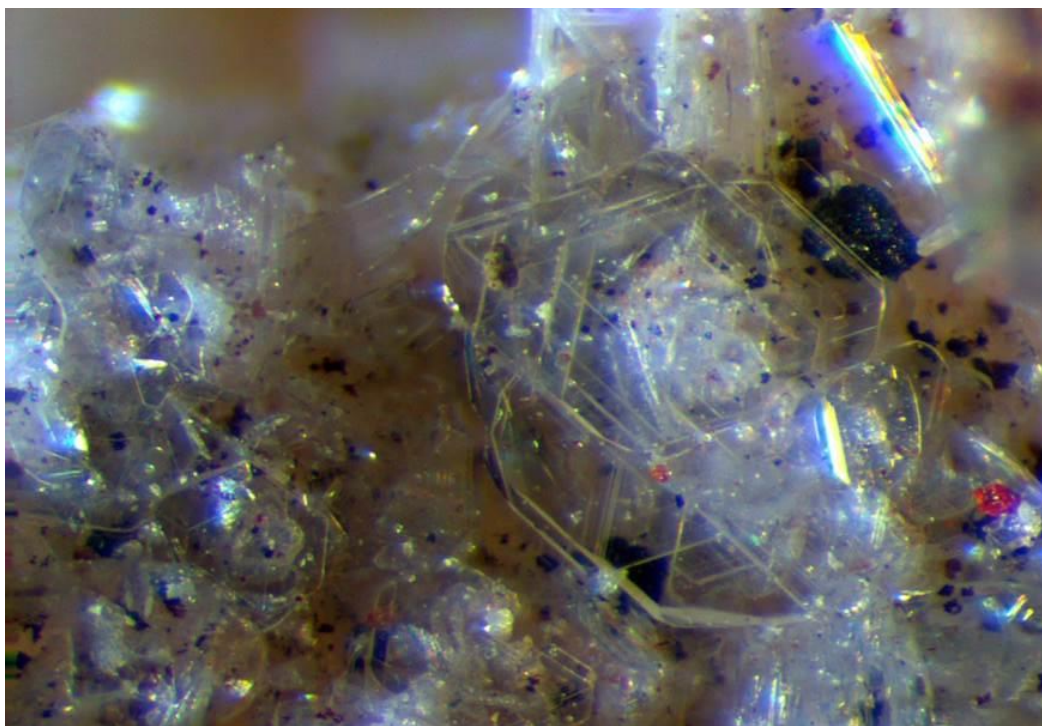


Рисунок 24. Прозрачные пластинчатые кристаллы гидроцеруссита с Мерехед карьера, Великобритания (фото Рика Тернера).

Таблица 14

Данные кристаллической структуры гидроцеруссита с Мерехед карьера

Данные кристаллической структуры	
Пространственная группа	<i>R-3m</i>
<i>a</i> (Å)	5.24750(10)
<i>c</i> (Å)	23.6795(7)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	564.69(3)
<i>Z</i>	3
Рассчитанная плотность (г·см <sup>-3</sup> )	6.84
Коэффициент абсорбции (мм <sup>-1</sup> )	66.931
Размер кристалла (мм)	0.14×0.14×0.05
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.021

Таблица 15

Длины связей в кристаллической структуре гидроцеруссита с Мерехед карьера

Pb1-OH1	2.28(1)
Pb1-O1	2.671(1) ×6
Pb1-O1	3.245(1) ×3
Pb2-Pb2	0.762(2) ×2
Pb2-Pb2	1.315(3) ×2
Pb2-Pb2	1.520(3)
Pb2-OH1	2.323(3)
Pb2-O1	2.578(1)
Pb2-OH1	2.785(1) ×2
Pb2-O1	3.258(1) ×2
C1-O1	1.288(6) ×3

#### Описание кристаллической структуры

Кристаллическая структура гидроцеруссита содержит две симметрично-независимые позиции атомов Pb<sup>2+</sup> и одну позицию C<sup>4+</sup> (рисунок 25). Атом Pb(1) координируется семью атомами О в одной координационной полусфере, с учетом сильных связей Pb<sup>2+</sup> – О < 3,1 Å. В противоположной координационной полусфере атом образует три длинные и слабые связи Pb<sup>2+</sup> – О > 3.1 Å. Этот тип координационной геометрии катиона Pb<sup>2+</sup> называется «*hemidirected*» (Shimoni-Livny *et al.*, 1997). Асимметричная координация атома Pb(1) в кристаллической структуре гидроцеруссита указывает на сильную степень стереохимической активности неподеленных электронных пар 6s<sup>2</sup> на катионах двухвалентного свинца. Координационная сфера слабозаселенного атома Pb(2) (S.O.F. = 1/6) демонстрирует довольно равномерное распределение коротких и прочных связей и может быть описана как «*holodirected*». Подобная координация для катионов Pb<sup>2+</sup> встречается гораздо реже, чем «*hemidirected*» в соединениях оксосолей свинца. Однако координация типа

«*holodirected*» наблюдается и для атомов  $Pb^{2+}$  в структуре церуссита  $PbCO_3$  (Chevrier *et al.*, 1992) (рисунок 25). Из-за высокой неупорядоченности атома Pb(2) невозможно рассчитать баланс валентности.

Координация карбонатных групп является весьма типичной: длины связей  $<C-O>$  составляют 1.288(6).

ОН(1) образует 1 короткую связь ОН(1)-Pb(1) (0.62 *ве*) и 3 более длинные связи ОН(1)-Pb(2). Координация ОН(1) демонстрирует дополнительное разупорядочение в синтетических поликристаллических образцах гидроцеруссита  $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$  (Martinetto *et al.*, 2002), в то время как в гидроцеруссите из Мерехед карьера такого не наблюдается.

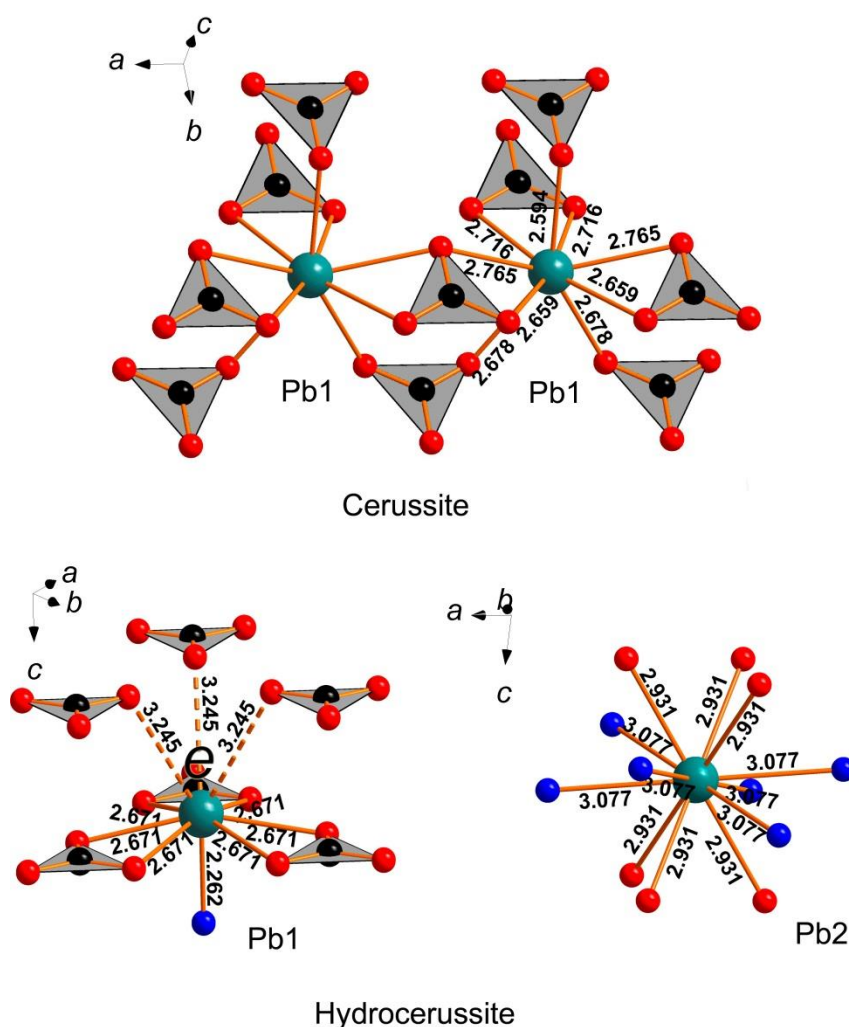


Рисунок 25. Координационное окружение в кристаллической структуре церуссита,  $PbCO_3$  (Chevrier *et al.*, 1992) и гидроцеруссита. Позиция атома Pb(2) показана полностью-заселенной для упрощенного восприятия. Неподделенная электронная пара обозначается буквой *e*.

$PbO_n$  ( где  $Pb-O < 3.1\text{\AA}$ ) полиэдры делят общие атомы кислорода с группами  $CO_3$ , образуя 2D блок  $[Pb_3(OH)_2(CO_3)_2]$  (рисунок 26). Этот блок можно разделить на отдельные

слои. Внешние слои идентичны  $[\text{PbCO}_3]^0$  и будут обозначаться С (церусситовый тип). Каждый слой  $[\text{PbCO}_3]^0$  состоит из катионов двухвалентного свинца, который координируется треугольниками  $\text{CO}_3$ , образуя бесконечный двумерный «тригональный» узор сетки, перпендикулярный оси  $c$ .  $[\text{PbCO}_3]^0$  слой можно вырезать из каркасной структуры церуссита  $\text{PbCO}_3$  (Chevrier *et al.*, 1992). Активные неподеленные электронные пары на катионах двухвалентного свинца направлены друг на друга. Неподеленные электронные пары ведут себя как мягкие лиганды, которые связывают вместе межблочные пространства. Слой гидроксида свинца  $[\text{Pb}(\text{OH})_2]^0$  (обозначенный как LHO) зажат между двумя слоями  $[\text{PbCO}_3]^0$ , которые перевернуты на  $180^\circ$  и сдвинуты один относительно другого (обозначены С и С' на рисунке 26).

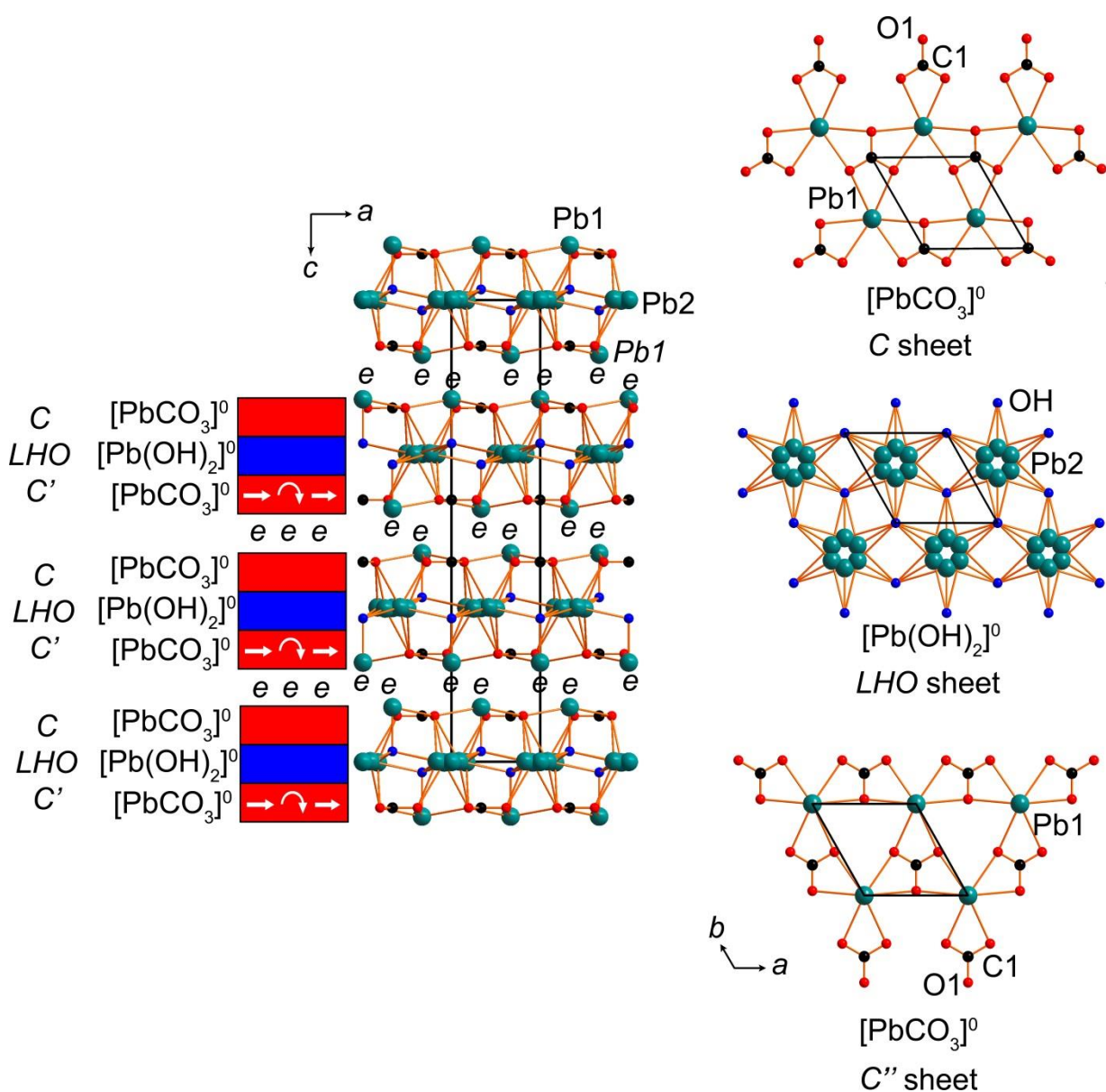


Рисунок 26. Общая проекции кристаллической структуры гидроцеруссита из Мерехед карьера (слева) (показаны только сильные связи  $\text{Pb}-\text{O} < 3.1 \text{ \AA}$ ). Неподеленные электронные пары на катионах  $\text{Pb}^{2+}$  обозначаются буквой  $e$  между слоями в структуре гидроцеруссита.

Проекции слоев *C*, *LHO* и *C''* вдоль оси *c* (справа). Идентичные типы слоев отмечены одинаковыми цветами, тогда как белые стрелки указывают на поворот на 180 ° и сдвиг одного слоя  $[\text{PbCO}_3]^0$  относительно другого и обозначаются как *C* и *C''*, соответственно.

*Порошковая дифракция гидроцеруссита из Мерехед карьера.*

Данные порошковой дифракции (XRD) были получены с использованием монокристалльного дифрактометра Rigaku R-AXIS Rapid II (Britvin *et al.* 2017) . Данные (в Å для  $\text{CoK}\alpha$ ) приведены в таблице 16. Параметры элементарной ячейки в группе *R-3m*, следующие:  $a = 5.248(3)$ ,  $c = 23.66(1)$  Å,  $V = 564.4(6)$  Å<sup>3</sup> и  $Z = 3$ . Полученные данные порошковой дифракции очень схожи с данными в работе Мартинетто, которые были получены на синтетических поликристаллических образцах гидроцеруссита (Martinetto *et al.*, 2002).

Таблица 16

Данные порошковой дифракции (XRD) для гидроцеруссита из Мерехед карьера и его синтетического аналога (Martinetto *et al.*, 2002). Сильные пики выделены полужирным начертанием.

	Calculated powder pattern of hydrocerussite		Measured powder pattern of hydrocerussite		Synthetic analogue of hydrocerussite (Martinetto <i>et al.</i> , 2002)	
<i>h k l</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %
0 0 3	7.893	4	7.890	20	7.901	3
<b>1 0 1</b>	<b>4.463</b>	<b>22</b>	<b>4.470</b>	<b>33</b>	<b>4.462</b>	<b>27</b>
<b>0 1 2</b>	<b>4.243</b>	<b>24</b>	<b>4.237</b>	<b>32</b>	<b>4.242</b>	<b>27</b>
<b>1 0 4</b>	<b>3.605</b>	<b>75</b>	<b>3.601</b>	<b>63</b>	<b>3.606</b>	<b>75</b>
<b>0 1 5</b>	<b>3.279</b>	<b>100</b>	<b>3.279</b>	<b>100</b>	<b>3.280</b>	<b>100</b>
1 0 7	2.714	7	2.713	8	2.715	8
<b>0 0 9</b>	<b>2.631</b>	<b>33</b>	<b>2.632</b>	<b>68</b>	<b>2.634</b>	<b>37</b>
1 1 3	2.490	9	2.492	10	2.490	9
<b>2 0 2</b>	<b>2.232</b>	<b>22</b>	<b>2.230</b>	<b>23</b>	<b>2.231</b>	<b>24</b>
0 2 4	2.121	14	2.123	12	2.121	15
1 0 10	2.100	15	2.099	16	2.101	17
2 0 5	2.049	17	2.049	16	2.049	17
0 1 11	1.945	1	1.942	1	1.947	2
0 2 7	1.886	11	1.885	11	1.887	12
1 1 9	1.858	27	1.861	19	1.859	27
2 0 8	1.802	1	1.792	2	1.803	1



### 4.3. Описание кристаллической структуры нового слоистого минерала Хрутфонтейнита, $\text{Pb}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$ , Комбат, Намибия

Новый минерал хрутфонтейнит (рисунок 27) был обнаружен в образце, который был собран во время экспедиции в середине 1980-х – в начале 1990-х годов на руднике Комбат, район Хротфонтейн, Отжозондьюпа, северная часть Намибии. Хрутфонтейнит был назван по одноименному местонахождению Хротфонтейн. Минерал и название минера было утверждено комиссией по названию новых минералов IMA (International Mineralogical Association) с присуждением номера 2015-051 (Siidra O.I., Jonsson E., Chukanov N.V., Pekov I.V., **Zinyakhina D.O.**, Polekhovsky Y.S. and Yapaskurt V.O. (2015) Grootfonteinite, IMA 2015-051. CNMNC Newsletter No. 27, October 2015, page 1226; *Mineralogical Magazine*, 79, 1229–1236). Образец минерала хранится в музее Естественной истории Швеции (Стокгольм, Швеция) под номером 20080176.



Рисунок 27. Очень блестящие пластинки хрутфонтейнита (светлые кристаллы) в массивном церуссите (темный) с черными оксидами Mn-Fe. FOV 5 мм

Хрутфонтейнит встречается в ассоциации с такими минералами как яacobсит, церуссит, доломит, клинохлор, гаусманит, родохрозит и барит. Хрутфонтейнит образует зерна пластинчатой формы размером до 1 мм в поперечнике и до 0,2 мм толщиной (рисунок 27). Хрутфонтейнит - бесцветный минерал, имеет белый цвет черты и алмазный блеск, хрупкий, спайность совершенная по направлению (001). Плотность не может быть измерена из-за недостатка материала. Плотность была рассчитана по эмпирической формуле, полученной из аналитических данных, приведенных в таблице 18, равна  $6,856 \text{ г см}^{-3}$ . Хрутфонтейнит имеет твердость 2 по шкале Мооса. Несмотря на то, что хрутфонтейнит прозрачный, были исследованы его оптические свойства в отраженном свете. Измерения отражательной способности проводились с использованием стандарта SiC на воздухе в

диапазоне 400-700 нм (таблица 17). В отраженном свете хрутфонтейнит серого цвета. Он не плеохроичный, с белыми внутренними отражениями. Измеренный анизотропизм составляет  $\Delta R_{589} = 2.1\%$ ; Под оптическим микроскопом относительно слабая анизотропия маскируется обильными внутренними отражениями.

Таблица 17

Значения отражательной способности для хрутфонтейнита

$\lambda, \text{nm}$	$R_{\text{max}}, \%$	$R_{\text{min}}, \%$
400	13.9	11.7
420	13.6	11.4
440	13.3	11.1
460	13.1	10.9
<b>470</b>	<b>13.0</b>	<b>10.8</b>
480	12.9	10.7
500	12.8	10.6
520	12.7	10.5
540	12.6	10.5
<b>546</b>	<b>12.6</b>	<b>10.5</b>
560	12.6	10.4
580	12.5	10.4
<b>589</b>	<b>12.5</b>	<b>10.3</b>
600	12.4	10.3
620	12.4	10.3
640	12.3	10.2
<b>650</b>	<b>12.3</b>	<b>10.2</b>
660	12.2	10.2
680	12.2	10.2
700	12.1	10.2

#### *Химический состав.*

Химический состав хрутфонтейнита (таблица 18) был определен на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV (Япония) с энерго-дисперсионным Oxford X-MaxN и кристалл-дифракционным INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометрами и камерой дифракции обратно-рассеянных электронов Oxford Nordlys Max2 (лаборатория локальных методов исследования вещества, кафедра петрологии МГУ), с ускоряющим напряжением 20 кВ и током пучка 20 нА; электронный пучок был растриван до площади 5 мкм x 5 мкм, чтобы минимизировать повреждение образца. Содержание углерода и водорода было рассчитано.

Эмпирическая формула хрутфонтейнита, рассчитанная на основе 7 О и 2 С *apfu*, представляет собой  $\text{H}_{0.345}\text{Na}_{0.275}\text{Ca}_{0.045}\text{Pb}_{2.645}\text{C}_2\text{O}_7$ . Упрощенная формула  $\text{Pb}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$ , что соответствует: Pb = 82.05, C = 3.17, O = 14.78, сумма 100.00 wt.%.

## Химический анализ хрутфонтейнита

	Wt.% (среднее для 10 анализов)	Диапазон	Станд. откл.	Стандарт
Na	0.92	0.88 – 0.95	0.02	Рамзаит
Ca	0.26	0.23 – 0.29	0.02	Волластонит
Pb	79.66	79.40 – 80.09	0.24	PbTe
O	16.28	15.70 – 17.02	0.38	NdPO <sub>4</sub>
C (calc.)	3.49*			
H (calc.)	0.05**			
<b>Сумма</b>	<b>100.66</b>			

\*Вычислено для 2 C *apfu*; \*\* рассчитывается по заряду. Содержание других элементов с атомными номерами выше C является ниже пределов обнаружения прибора.

*ИК-спектроскопия.*

Для получения ИК-спектров порошкообразные образцы смешивали с безводным KBr, гранулировали и анализировали с использованием спектрометра ALPHA FTIR (Bruker Optics) с разрешением 4 см<sup>-1</sup>; Всего было получено 16 сканирований. ИК-спектр чистого KBr использовали в качестве эталона.

Экспериментальные данные, полученные в ходе исследования инфракрасных спектров минералов хрутфонтейнита, гидроцеруссита и плюмбонакрита, демонстрируют некоторые различия (рисунок 28). Слабые полосы поглощения на инфракрасном спектре нового оксокарбоната свинца в области 3470 см<sup>-1</sup> и 3386 см<sup>-1</sup> соответствуют валентным колебаниям О–Н. Деформационные колебания групп CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> аниона наблюдаются при 1738 см<sup>-1</sup>, значения слабых полос поглощения 1418 см<sup>-1</sup> и пик 1380 см<sup>-1</sup> соответствуют асимметричному С–О-валентному колебанию CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> аниона. Значения 1200 см<sup>-1</sup> для нового оксокарбоната свинца и 1221 см<sup>-1</sup> для плюмбонакрита соответствуют Pb–О- валентному и О–С–О деформационному колебаниям. Пик при 1046 см<sup>-1</sup> принадлежит симметричному С–О- валентному колебанию CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> аниона, а 480 см<sup>-1</sup> - Pb–О- валентному колебанию. Новый оксокарбонат свинца имеет несколько слабых пиков, которые соответствуют валентному колебанию О–Н группы в диапазоне 3300-3600 см<sup>-1</sup>, в отличие от гидроцеруссита и плюмбонакрита. Сильная полоса поглощения 1418 см<sup>-1</sup> соответствует асимметричным валентным колебаниям С–О в анионе CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в новом оксокарбонате свинца и находится между пиками в изоструктурном



синтетическом соединения  $\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$  ( $1435 \text{ cm}^{-1}$ , см. Brooker *et al.*, 1983) и между пиками гидроцеруссита и плюмбонакрита -  $1404 \text{ cm}^{-1}$  для обоих.

Присутствие слабых полос симметричного C–O- валентного колебания в  $\text{CO}_3^{2-}$  анионе нового оксокарбоната свинца с волновым числом  $1046 \text{ cm}^{-1}$  отражает локальную асимметрию карбонатных групп  $\text{CO}_3^{2-}$  ввиду частичного замещения Pb на Na в позиции Pb(1).

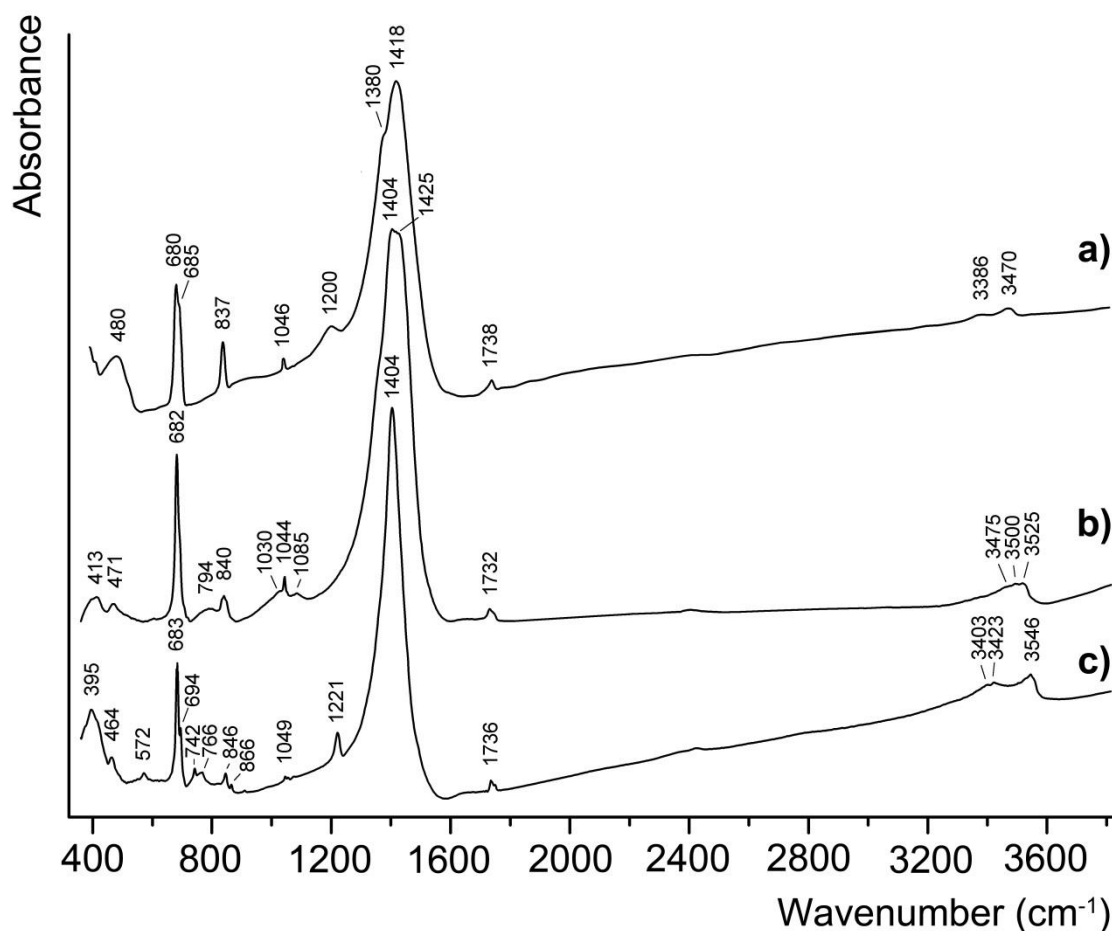


Рисунок 28. ИК- спектры IMA 2015-051  $\text{Pb}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$  (a), гидроцеруссита-1,  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  из месторождения Лаврион, Греция (b), плюмбонакрита,  $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$  (Siidra *et al.*, 2015 accepted) из месторождения Лангбан, Швеция (c).

### Порошковая дифракция

По предварительным данным порошковой дифракции было выявлено, что хрутфонтейнит образует сростания с церусситом. В связи с этим для получения рентгеновской порошкограммы было отобрано 10 пластинчатых монокристаллов хрутфонтейнита, которые предварительно были проверены на монокристалльном рентгеновском дифрактометре. Затем кристаллы были помещены в эпоксидную смолу и измельчены. Из полученной смеси был приготовлен образец – шарик радиусом  $R \sim 0.5$ ,

который в дальнейшем был закреплен на стеклянном волоске. Данные порошковой дифракции были получены на монокристалльном дифрактометре Rigaku RAXIS Rapid II (Britvin *et al.* 2017), оснащенном цилиндрическим IP-детектором (геометрия Дебая-Шеррера, расстояние образец-детектор 127,4 мм,  $\text{CoK}\alpha$ -излучение). Результаты приведены в таблице 19. Параметры элементарной ячейки следующие:  $a = 5.300(2)$ ,  $c = 13.761(2)$  Å,  $V = 334.88(23)$  Å<sup>3</sup> and  $Z = 2$ , сингония гексагональная. В таблице 19 продемонстрированы данные порошковой дифракции, рассчитанные и экспериментальные для хрутфонтейнита  $\text{Pb}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$  и рассчитанные данные для двух синтетических фаз  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ . Все пики дифракции для хрутфонтейнита, полученные во время эксперимента, полностью соответствуют рассчитанным данным и согласуются с двумя синтетическими фазами  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ . Полученные данные доказывают то, что модель кристаллической структуры для нового оксокарбоната свинца является верной.

#### *Рентгеноструктурный анализ*

Данные монокристалльного рентгеноструктурного анализа показали, что хрутфонтейнит кристаллизуется в пространственной группе  $P6_3mc$  ( $R_1 = 0.042$ ) (таблица 20). Параметры элементарной ячейки нового минерала  $\text{Pb}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$  близки к ранее описанной структуре синтетического соединения оксокарбоната свинца и натрия,  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$  (Krivovichev and Burns, 2000; Belokoneva *et al.*, 2004), а также с новым минералом абеллаитом  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$  (Ibáñez-Insa *et al.*, 2017) и его синтетическим К-аналогом  $\text{KPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$  (Bette *et al.* 2017). Стоит заметить, что параметр  $c$  в кристаллической структуре хрутфонтейнита на  $\sim 0.3$  Å больше по сравнению с абеллаитом и синтетической фазой  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$  и почти такой же, как у К-аналога  $\text{KPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ . Параметр  $a$  почти идентичен параметру  $a$  в кристаллической структуре гидроцеруссита. С.В. Кривовичев и П. Бёрнс уточняли кристаллическую структуру в пространственной группе  $P6_3mc$ , в то время как Е.Л. Белоконевой структура была уточнена в пространственной группе  $P31c$  (таблица 21). Решение структур в обеих пространственных группах продемонстрировало, что в пространственной группе  $P6_3mc$  структурная модель является лучшей. В целом, полученная структурная модель и характер разупорядочения для атома Pb(1) являются идентичными в обеих пространственных группах.

## Кристаллографические данные структуры хрутфонтейнита

Кристаллографические данные	
Сингония	Гексагональная
Пространственная группа	$P6_3mc$
Параметры эл. ячейки:	
$a$ (Å)	5.303(1)
$c$ (Å)	13.770(3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	335.3(1)
$Z$	2
Рассчитанная плотность (г см <sup>-3</sup> )	6.856
Коэффициент абсорбции (мм <sup>-1</sup> )	66.996
Размер (мм)	0.12×0.12×0.005
$R_1$	0.0416

Кристаллическая структура нового минерала содержит три симметрично-независимые позиции двухвалентного свинца (рисунок 29). Атомы Pb(2) и Pb(3) имеют полностью заселенные позиции Pb<sup>2+</sup>, в то время как позиция Pb(1) заселена на 1/3 (S.O.F. = 0.225(4)) и имеет смешанную заселенность катионами Pb<sup>2+</sup> и Na. Координация Pb(1) весьма симметрична с образованием PbO<sub>9</sub> полиэдров. Координация атомов Pb(2) и Pb(3) имеют похожие полиэдры: каждый атом координируется с шестью кислородами (O(1) и O(3) и с более коротким атомом O(2)). В другой координационной полусфере каждый атом свинца образует более длинные и слабые связи  $\langle \text{Pb}-\text{O} \rangle$  3.21(3) – 3.48(3) Å. Искажение координационных полиэдров PbO<sub>n</sub> обусловлено стереохимической активностью неподеленных электронных пар 6s<sup>2</sup> на катионах Pb<sup>2+</sup>, что также объясняет значительные изменения длин связей Pb-O в пределах одного и того же полиэдра. Длины связей (Å) в кристаллической структуре хрутфонтейнита Pb<sub>3</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> приведены в таблице 22.

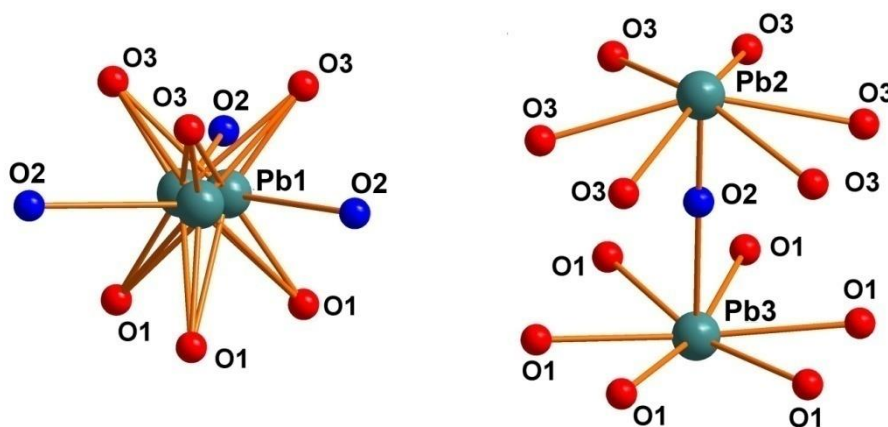


Рисунок 29. Координация атомов Pb(1), Pb(2) и Pb(3) в кристаллической структуре хрутфонтейнита  $\text{Pb}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$ , атом Pb(1) заселен на 1/3 (показаны только сильные связи Pb–O < 3.1 Å).

Сравним структуру хрутфонтейнита с минералом абеллаитом и синтетической фазой  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ . Кристаллическая структура абеллаита и синтетического  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$  содержат одну симметрично-независимую позицию  $\text{Na}^+$  и две –  $\text{Pb}^{2+}$  (Pb(1) и Pb(2)) (рисунок 30). Позиции Pb(1) и Pb(2) идентичны с позициями Pb(2) и Pb(3) в хрутфонтейните. А полностью заселенная позиция Na соответствует слабозаселенной позиции Pb(1) в хрутфонтейните.

Таблица 22

Длины связей (Å) в кристаллической структуре хрутфонтейнита

Pb(1)–Pb(1)	0.747(5)
Pb(1)–O(2)	2.20(3)
Pb(1)–O(1)	2.38(3)
Pb(1)–O(2)	2.67(4) × 2
Pb(1)–O(1)	2.80(4) × 2
Pb(1)–O(3)	2.88(5) × 2
Pb(2)–O(3)	1.96(6)
Pb(2)–O(2)	2.71(3) × 6
Pb(2)–O(1)	3.21(3) × 3
Pb(3)–O(3)	2.46(6)
Pb(3)–O(1)	2.67(3) × 6
Pb(3)–O(2)	3.48(3) × 3
C(2)–O(1)	1.33(3) × 3
C(1)–O(2)	1.25(3) × 3

Таблица 19

Данные порошковой дифракции для хрутфонтейнита,  $\text{Pb}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$  и рассчитанные данные для  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ . Межплоскостное расстояние в Å для излучения  $\text{CoK}\alpha$ . Пять самых сильных линий для хрутфонтейнита,  $\text{Pb}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$  выделены полужирным начертанием.

Рассчитанные данные для IMA 2015-051 <i>P6<sub>3</sub>mc</i>			Экспериментальные данные для IMA 2015-051 <i>P6<sub>3</sub>mc</i>		Рассчитанные данные для $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ (Belokoneva <i>et al.</i> , 2002) <i>P31c</i>		Рассчитанные данные для $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ (Krivovichev and Burns, 2000) <i>P6<sub>3</sub>mc</i>	
<i>h k l</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %
0 1 1	4.357	27	4.353	9	4.321	47	4.327	49
0 1 2	3.821	10			3.778	6	3.782	7
0 0 4	3.443	2	3.441	8	3.370	14	3.369	8
0 1 3	3.247	100	<b>3.244</b>	<b>100</b>	3.201	100	3.203	100
0 1 4	2.755	4			2.711	1	2.711	2
1 1 0	2.651	32	<b>2.652</b>	<b>30</b>	2.634	49	2.638	45
			<b>2.627</b>	<b>12</b>				
1 1 2	2.474	3			2.453	5	2.456	9
0 1 5	2.362	8			2.321	9	2.321	8
0 2 0	2.296	6	<b>2.294</b>	<b>21</b>	2.281	10	2.285	8
0 0 6	2.295	10			2.246	13	2.246	10
0 2 1	2.265	1	2.267	5	2.249	15	2.252	11
0 2 3	2.054	22	<b>2.053</b>	<b>39</b>	2.034	40	2.036	30
0 1 6	2.053	9			2.016	9	2.015	9

Таблица 21

Сравнительная таблица по данным рентгеноструктурного анализа для оксокарбонатов свинца

Минерал/ соединение	Хрутфонтейнит	Гидроцеруссит	Плюмбонакрит	Синтетический гидрокарбонат -Na,Pb	Абеллаит	Синтетический гидрокарбонат -K,Pb
Формула	$\text{Pb}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$	$\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	$\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$	$\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$	$\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$	$\text{KPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$
Сингония	Гексагональная	Тригональная	Тригональная	Гексагональная/ Тригональная	Гексагональная	Гексагональная
Пр. группа	$P6_3mc$	$R3m$	$P-3c1$	$P6_3mc / P31c$	$P6_3mc$	$P6_3mmc$
$a, \text{\AA}$	5.3028(10)	5.2475(1)	9.0891-9.0921	5.268 / 5.276	5.254(2)	5.3389(1)
$c, \text{\AA}$	13.7705(25)	23.6795(7)	24.832-24.923	13.474 / 13.48	13.450(5)	13.9295(5)
$V, \text{\AA}^3$	335.34(1)	564.69(1)	1776.6-1784.3	324.1 / 324.8	321.5(2)	343.96(2)
$Z$	2	3	6	2	2	2
$R_1 (\%)$	4.16	3.58	4.90	2.46 / 4.48	-	-
$D, \text{g cm}^{-3}$	6.856 (calc.)	6.80-6.82 (meas.) 6.873 (calc.)	7.07 (meas.) 7.069 (calc.)	5.86-5.877 (calc.)	5.90 (calc.)	-
Источник	Наши данные	Наши данные, Palache <i>et al.</i> , 1951; Anthony <i>et al.</i> , 2003.	Palache <i>et al.</i> , 1951; Olby, 1966; Krivovichev and Burns, 2000b; Rumsey <i>et al.</i> , 2012.	Krivovichev <i>et al.</i> , 2000; Belokoneva <i>et al.</i> , 2002	Ibáñez-Insa <i>et al.</i> , 2017.	Bette <i>et al.</i> , 2017

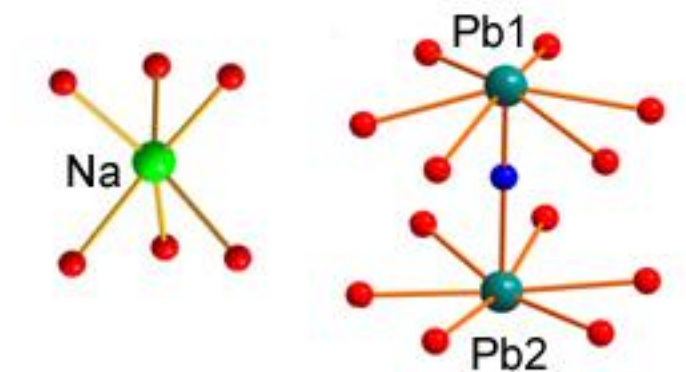


Рисунок 30. Координация атомов Na, Pb(2) и Pb(3) в кристаллической структуре  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$  (Krivovichev and Burns, 2000; Belokoneva et. al., 2004) и абеллаита  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$  (Ibáñez-Insa et al., 2017).

Катион Na координируется 6 атомами кислорода, образуя тригональную призму  $\text{NaO}_6$  (рисунок 30, рисунок 31 b). Связь  $\langle \text{Na-OH} \rangle$  в синтетических фазах является слабой и составляет  $3.04 \text{ \AA}$ , а связь схожая по значению  $\langle \text{Pb(1)-O(2)} \rangle$  в нашем минерале является сильной и существенной (таблица 22). Таким образом, связью  $\langle \text{Na-OH} \rangle$  можно пренебречь в описании  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ , т.к. она не вносит существенного вклада в валентное насыщение катиона  $\text{Na}^+$ . Сумма валентных единиц на атоме O(2) в хрутфонтейните (рисунок 31 а) значительно выше ( $\sim 1,75 \text{ ve}$ ), чем сумма валентностей на O(3) в абеллаите и в  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ . Данный вывод указывает на высокое содержание кислорода в этой позиции в кристаллической структуре хрутфонтейнита. Карбонатные треугольники демонстрируют типичные длины связи для C–O и составляют  $1.25(3) - 1.33(3) \text{ \AA}$  в кристаллической структуре хрутфонтейнита.

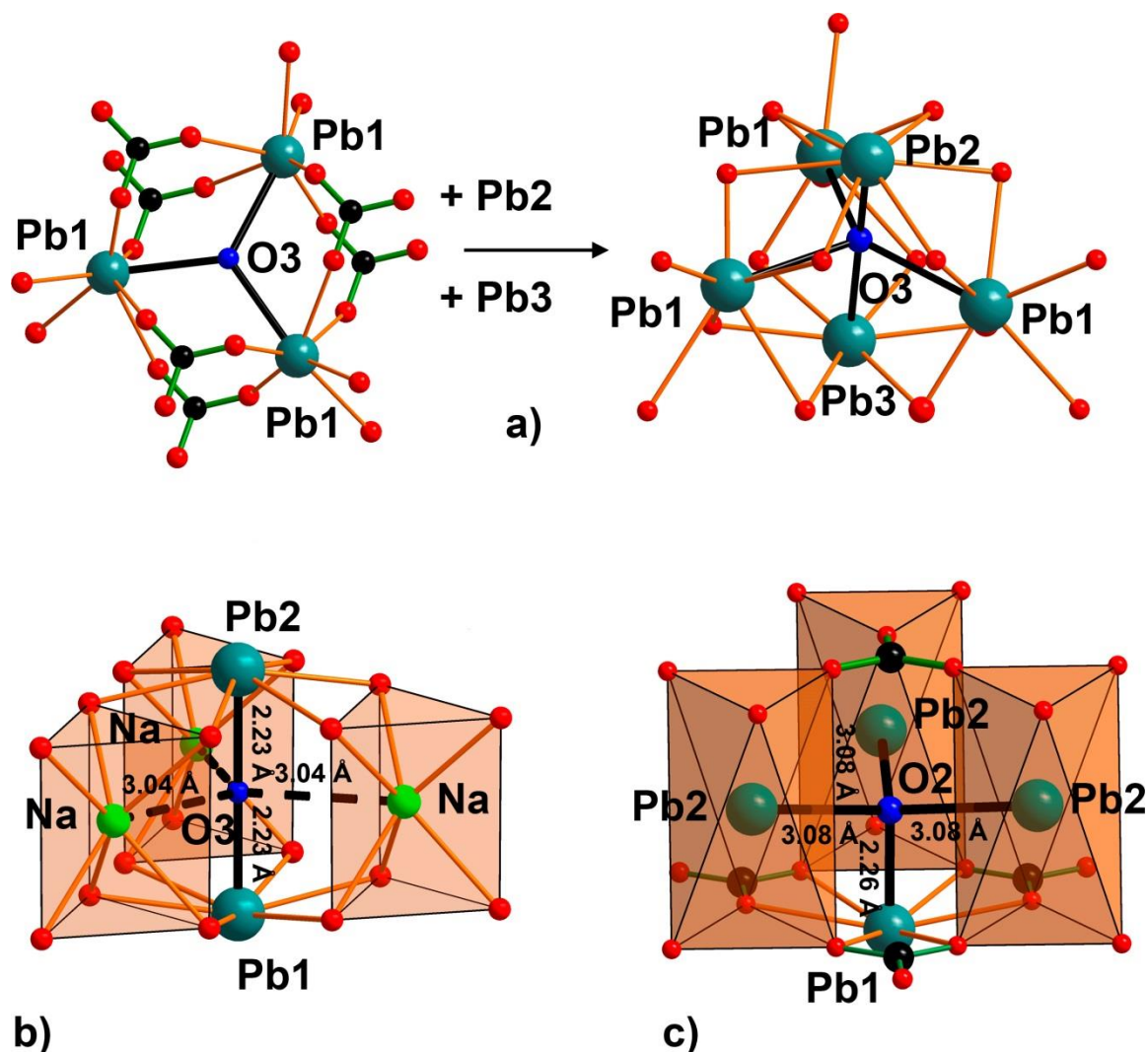


Рисунок 31. Координационное окружение атома O(3) в кристаллической структуре хрутфонтейнита (а) и абеллаита (b) и атома O(2) в гидроцеруссите (с). Атомы Pb(1) в хрутфонтейните и Pb(2) в гидроцеруссите показаны полностью-заселенными для упрощенного восприятия. Атом O(3) формирует три связи Pb–O в плоскости и дополняется сверху и снизу двумя сильными связями Pb(2)–O и Pb(3)–O в хрутфонтейните (а). Очень слабые связи Na–O показаны пунктирной линией в абеллаите (b). В кристаллической структуре гидроцеруссита образуется только одна прочная связь Pb–O (с). Черным цветом обозначены атомы C, красным – O, синим – OH группы.

Pb(1)-, Pb(2)- и Pb(3)-центрированные полиэдры связываются друг с другом через общие атомы кислорода, формируя 2D блоки, перпендикулярные оси *c* (рисунок 32 а). Эти блоки можно разделить на отдельные листы (рисунок 33), для обнаружения скрытых структурных механизмов и сравнения их с другими слоистыми Pb-



гидроксокарбонатными минералами, которые обсуждаются в этой работе. Pb(2) и C(1)O<sub>3</sub> карбонатные треугольники образуют упорядоченные электронейтральные слои [PbCO<sub>3</sub>]<sup>0</sup>, обозначенные C(1) (C = церуссит, поскольку слои этого типа формируются из свинцово-карбонатных блоков, идентичных слоям в кристаллической структуре церуссита, PbCO<sub>3</sub>) (рисунок 32 а, 33). Аналогично, Pb(3) и C(2)O<sub>3</sub> образуют топологически и химически идентичные C(2)-слои. Кроме того, слои {(Pb<sub>0.7</sub>Na<sub>0.3</sub>)[O<sub>0.7</sub>(OH)<sub>0.3</sub>]}<sup>0</sup>, образованные атомами Pb(2) и O(2), внедряются между листами C-типа в стиле формирования сэндвича. Эти слои мы обозначили как LO (LO = оксид свинца PbO, в соответствии с их приближенным составом). Присутствие незначительной OH группы в позиции O(2) играет роль компенсатора заряда для частичного замещения Pb<sup>2+</sup> на Na<sup>+</sup>. Формула LO-слоев хорошо согласуется с данными электронного микронзондового анализа, который был приведен выше. В частности, количество водорода составляет 0.345 *apfu*, что близко к значению, полученному из данных уточнения структуры. Укладка слоев в хрутфонтейните может быть описана как -[PbCO<sub>3</sub>]-[PbO]-[PbCO<sub>3</sub>]- или C(1)-LO-C(2). И тогда формула 2D блока будет иметь вид {[Pb<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][(Pb<sub>0.7</sub>Na<sub>0.3</sub>)(O<sub>0.7</sub>(OH)<sub>0.3</sub>)]}<sup>0</sup>. Неподделенные электронные пары 6s<sup>2</sup> располагаются между блоками (рисунок 30 а), как в кристаллической структуре глета PbO (Руукё, 1997). Слабые связи Pb-O > 3.1 Å обеспечивают трехмерную целостность (3D) кристаллической структуры нового минерала хрутфонтейнита.

Последовательность укладки слоев в абеллаите следующая: -[PbCO<sub>3</sub>]-[NaOH]-[PbCO<sub>3</sub>]- или C(1)-SHO-C(2), где (SHO = гидрооксид натрия) (рисунок 32b, 33). Структурная архитектура 2D-блоков в гидроцеруссите (рисунок 30 с) организована по аналогичному принципу: [PbCO<sub>3</sub>] - [Pb(OH)<sub>2</sub>] - [PbCO<sub>3</sub>] или C-LHO-C' (LHO = гидроксид свинца), где C и C' означают слои *церусситового* типа, сдвинутые один относительно другого и образованные идентичными Pb-позициями и карбонатными группами. [Pb(OH)<sub>2</sub>]<sup>0</sup> LHO слои образованы атомами Pb(2) с S.O.F. = 1/6 и атомами O(2) - полностью заселенными OH группами. Атом Pb(2) образует полиэдры PbO<sub>6</sub>, аналогичные полиэдрам атомов Pb(1) в хрутфонтейните и полиэдрам Na в абеллаите. В гидроцеруссите OH группа имеет один соседний атом свинца под или над атомом углерода на расстоянии 3.23 Å. Последнее делает постройку LO-слоев в хрутфонтейните отличной от слоев LHO в гидроцеруссите.

Минералы, структурно связанные с хрутфонтейнитом, являются слоистыми гидроксокарбонатами свинца: гидроцеруссит, плюмбонакрит, абеллаит. Характерной

структурной особенностью всех этих минералов является наличие электронейтральных церусситовых слоев  $[\text{PbCO}_3]^0$ . Ранее уже были опубликованы статьи о физико-химических свойствах гидроцеруссита (Palache *et al.*, 1951; Anthony *et al.*, 2003; Olby, 1966). Структурные данные были впервые получены Мартинетто и соавторами в 2002 году на поликристаллических синтетических образцах гидроцеруссита (Martinetto *et al.*, 2002). Однако до сих пор не было известно ни одной расшифровки кристаллической структуры на основе монокристалльных данных. В отличие от гидроцеруссита с идеализированным катион:анионным соотношением 3:4 (3 катиона  $\text{Pb}^{2+}$ , 2 аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  и 2 аниона  $\text{OH}^-$  *pfu*), хрутфонтейнит демонстрирует соотношение 3:3 (3 катиона  $\text{Pb}^{2+}$ , 2 аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  и 1 анион  $\text{O}^{2-}$  *apfu*), что подтверждено прямым определением содержания кислорода с использованием электронного микронзонда (таблица 18).

Кристаллическая структура плюмбонакрита  $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$  очень похожа на кристаллическую структуру хрутфонтейнита, так как плюмбонакрит также имеет оксокомпонент, который представлен дополнительными атомами кислорода. Оксоцентрированные тетраэдры  $\text{OPb}_4$  (Krivovichev *et al.*, 2013) делят три Pb-Pb грани с тремя  $[(\text{OH})\text{Pb}_3]$  треугольниками, формируя кластеры  $[(\text{OH}_3\text{Pb}_3)(\text{OPb}_4)]$  в кристаллической структуре плюмбонакрита (Rumsey *et al.*, 2012). Тем не менее, архитектура 2D блоков в плюмбонакрите очень отличается от 2D блоков в хрутфонтейните, абеллаите и гидроцеруссите. Примечательно, что элементарная ячейка гидроцеруссита (значение параметра  $c = 23.67$ ) содержит три слоя, в отличие от абеллаита и хрутфонтейнита, которые содержат по два слоя на элементарную ячейку (рисунок 30), в то время как параметр  $a$  для всех этих минералов почти одинаковый. Плюмбонакрит, гидроцеруссит, абеллаит и хрутфонтейнит под микроскопом выглядят почти одинаково: они образуют пластинчатые агрегаты, блестящих и бесцветных кристаллов, поэтому идентифицировать их можно только с помощью рентгеноструктурного анализа в сочетании с электронным микронзондовым анализом, который необходим для отличия абеллаита от хрутфонтейнита.

Топология 2D блоков в кристаллической структуре хрутфонтейнита может рассматриваться как промежуточная фаза между абеллатом и гидроцерусситом. Могут существовать и другие минералы гидрокси- и оксокарбонатов свинца с аналогичной структурной архитектурой, но различным чередованием между слоями церусситового типа.

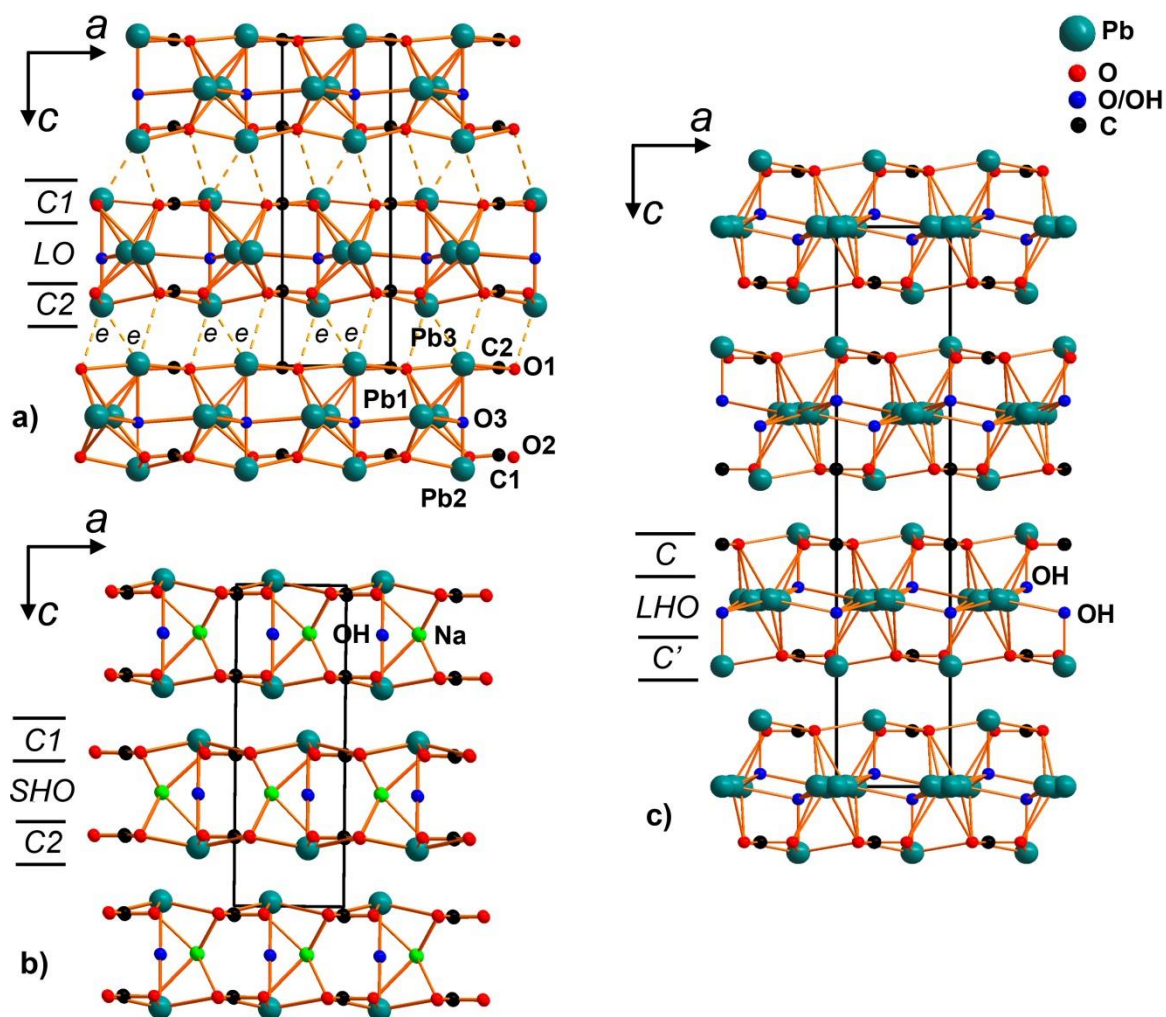


Рисунок 32. Общая проекция кристаллической структуры хруффонтейнита (а), абеллаита (b) и гидроцеруссита (с). Описание в тексте. Неподеленные электронные пары на катионах  $\text{Pb}^{2+}$  обозначены буквой *e* в хруффонтейните (а). Предполагается, что неподеленные электронные пары в гидроцеруссите и абеллаите расположены точно также как и в хруффонтейните, а именно между *2D* блоками.

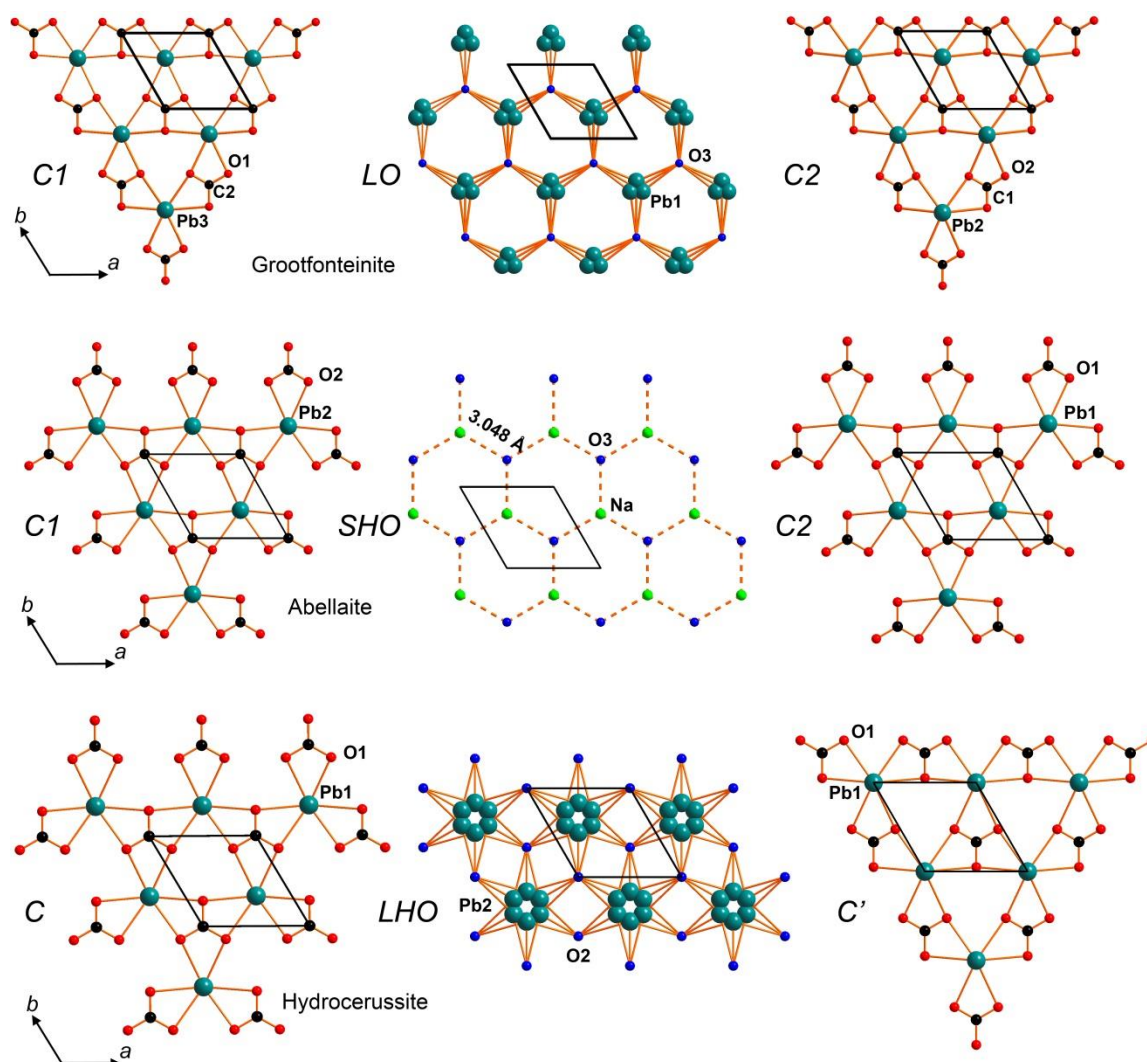


Рисунок 33. Слой  $[\text{PbCO}_3]$  обозначен  $C$ , слой  $[\text{PbO}]$  обозначен  $LO$ , слой  $[\text{NaOH}]$  обозначен  $SHO$  и слой  $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$  обозначен  $LHO$ , слои формируют 2D блоки в кристаллических структурах хрутфонтейнита, абеллаита и гидроцеруссита. Описание в тексте.

#### 4.4 Гидроцеруссито-подобная фаза $[\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2][\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2]$ из древних шлаковых отвалов округа Лаврион, Греция

В шлаковых отвалах концентрация тяжелых химических элементов, как правило, очень завышена. Особенно это касается именно древних шлаковых отвалов, когда добывали руды с более высоким процентным содержанием рудных элементов, чем сейчас. В отвалах процесс выветривания многократно усиливается за счёт высокой проницаемости агентов выветривания. Нами были изучены кристаллы шлаков из древних Ag-Pb отработанных месторождений Лавриона (Аттика, Греция) (рисунок 34).

Шлаки из Лавриона взаимодействовали с водой на протяжении нескольких тысяч лет, образуя различные минеральные фазы, включая множество редких видов (Gelaide *et al.*, 1996; Kolitsch *et al.* 2014). Открытие новых минеральных фаз шлаковых отвалов дает возможность установить их кристаллическую структуру, изучить физико-химические условия образования этих фаз и в дальнейшем дать оценку их поведения в природных экосистемах.

Ранее французский ученый Лакрои уже отмечал, что минерал гидроцеруссит  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  встречается среди древних шлаковых отвалов округа Лаврион в Греции (Lacroix 1896). Лакрои действительно обнаружил гидроксокарбонат свинца, однако подтверждения того, что это был именно гидроцеруссит, не было. Как показали наши исследования методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа, параметры элементарной ячейки прозрачных кристаллов, внешне и по химии схожих с гидроцерусситом, имеют отличные параметры от настоящего гидроцеруссита:  $a = 5.24\text{--}5.25 \text{ \AA}$ ,  $c = 29.38\text{--}29.50 \text{ \AA}$ . (Kokkoros and Vassiliadis, 1953; Kolitsch *et al.* 2014). Отметим сразу, что новая фаза по своей структурной модели является промежуточной между гидроцерусситом и абеллаитом (Ibáñez-Insa *et al.*, 2017). По данным Коккоросина и Василиадиса (1953), эта фаза очень распространена в шлаковых отвалах округа Лаврион. Однако его кристаллическая структура до сих пор не была решена. Также очень распространена фаза шлака с параметрами элементарной ячейки, идентичными параметрам абеллаита (Kolitsch *et al.* 2014).

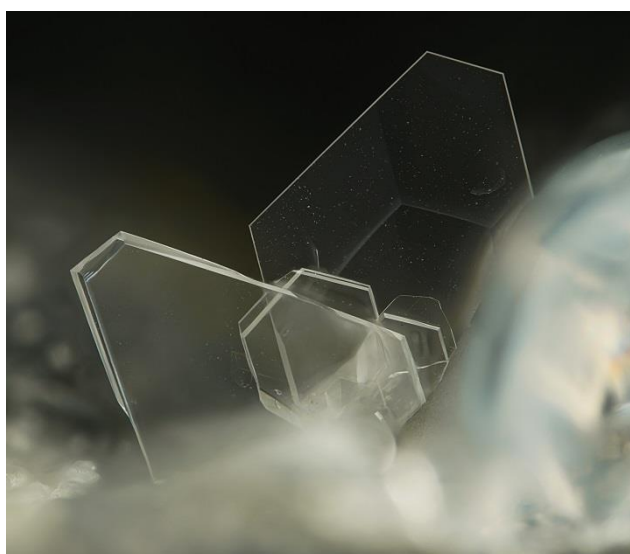


Рисунок 34. Пластинчатые прозрачные кристаллы  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$ , ширина FOV составляет 0,6 мм. Фото: Стефан Вольфсрид (Stephan Wolfsried).

### Химический анализ $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$ .

Химический состав фазы  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV. Использовались следующие стандарты: NaCl (Na), клинопироксен (Ca) и PbTe (Pb). Содержание остальных элементов с атомными номерами выше, чем у кислорода, ниже пределов обнаружения. Химический состав исследуемой фазы: Na = 0.89, Ca = 1.44, Pb = 78.05,  $C_{\text{calc}} = 3.61$ ,  $O_{\text{calc}} = 18.04$ ,  $H_{\text{calc}} = 0.19$ , всего 102.22 мас.%. Содержание легких элементов (C, O и H) рассчитывали по стехиометрии для эмпирической формулы, рассчитанной на основе  $\text{Pb} + \text{Na} + \text{Ca} = 6 \text{ apfu}$ , в соответствии со структурными данными:  $\text{Na}_{0.51}\text{Ca}_{0.48}\text{Pb}_{5.01}(\text{CO}_3)_4(\text{OH}_{2.51}\text{O}_{0.49})_{\Sigma 3}$ .

### Порошковая дифракция $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$ .

Данные порошковой дифракции (XRD) были получены с использованием монокристаллического дифрактометра Rigaku R-Axis Rapid II (Britvin *et al.* 2017). Данные (в Å для  $\text{CoK}\alpha$ ) приведены в таблице 23. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные для гексагональной элементарной ячейки, пространственной группы  $P6_3/mmc$ , где:  $a = 5.2514(7)$ ,  $c = 29.428(6)$  Å,  $V = 702.8(2)$  Å<sup>3</sup> and  $Z = 2$ .

Таблица 23.

Данные порошковой дифракции (XRD) для  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$

Расчёт			Эксперимент	
$h k l$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$
0 0 4	7.356	9	7.354	4
0 0 6	4.904	2	4.905	2
<b>1 0 0</b>	<b>4.549</b>	<b>17</b>	<b>4.547</b>	<b>13</b>
1 0 1	4.496	10	4.492	8
1 0 2	4.346	8	4.345	8
<b>1 0 3</b>	<b>4.127</b>	<b>28</b>	<b>4.126</b>	<b>29</b>
1 0 4	3.869	7	3.870	7
0 0 8	3.678	2	3.677	3
1 0 5	3.599	1	3.602	2
<b>1 0 6</b>	<b>3.335</b>	<b>100</b>	<b>3.336</b>	<b>100</b>
<b>1 0 7</b>	<b>3.087</b>	<b>16</b>	<b>3.088</b>	<b>18</b>
<b>0 0 10</b>	<b>2.942</b>	<b>11</b>	<b>2.945</b>	<b>14</b>
1 0 8	2.860	2	2.862	3

1 0 9	2.655	2	2.654	2
<b>1 1 0</b>	<b>2.627</b>	<b>46</b>	<b>2.626</b>	<b>30</b>
1 1 4	2.474	4	2.473	7
<b>0 0 12</b>	<b>2.452</b>	<b>13</b>	<b>2.454</b>	<b>17</b>
2 0 1	2.268	4	2.268	6
2 0 2	2.248	9	2.247	12
2 0 3	2.216	9	2.215	12
1 0 12	2.159	8	2.159	8
0 0 1 4	2.102	1	2.102	1
<b>2 0 6</b>	<b>2.064</b>	<b>23</b>	<b>2.063</b>	<b>20</b>
1 0 13	2.027	6	2.028	6
2 0 7	2.001	5	2.001	5
1 1 10	1.960	3	1.960	4
2 0 8	1.935	4	1.935	4
2 0 9	1.867	3	1.867	2
1 1 12	1.792	7.55	1.792	9

---

#### *Инфракрасная спектроскопия $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$ .*

Для получения ИК-спектров  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  порошкообразные образцы смешивали с безводным KBr, гранулировали и анализировали с использованием спектрометра ALPHA FTIR (Bruker Optics) с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ ; Всего было получено 16 сканирований. ИК-спектр чистого KBr использовали в качестве эталона.

Экспериментальные данные, полученные в ходе исследования инфракрасных спектров  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$ , гидроцеруссита и синтетического аналога абеллаита, демонстрируют некоторые различия (рисунок 35). ИК-спектр  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  содержит две полосы О-Н-валентных колебаний ОН-групп, расположенных при  $3529$  и  $3515 \text{ см}^{-1}$ . Эти значения являются промежуточными между значениями гидроцеруссита и абеллаита, что соответствует промежуточным силам Н-связей (Libowitzky, 1999). Слабый пик при  $1735 \text{ см}^{-1}$  представляет собой комбинационную полосу валентных и деформационных колебаний  $\text{CO}_3^{2-}$  групп. Сильный пик на  $1431 \text{ см}^{-1}$  с плечом в  $1365 \text{ см}^{-1}$  соответствует асимметричным валентным колебаниям карбонатных групп. Наличие слабой полосы симметричных валентных колебаний карбонатных групп при  $1044 \text{ см}^{-1}$  отражает слабое искажение треугольника  $\text{CO}_3$ . Полосы на частотах  $848$  и  $834 \text{ см}^{-1}$  отнесены к колебаниям в плоскости  $\text{CO}_3^{2-}$  групп. Полоса при  $683 \text{ см}^{-1}$  соответствует

внеплоскостным деформационным колебаниям  $\text{CO}_3^{2-}$ . Поглощения ниже  $500\text{ см}^{-1}$  связаны с валентными колебаниями Pb-O- и Na-O и либрационными  $\text{CO}_3$ .

Как видно из рисунка 35 ИК-спектр  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  близок к ИК-спектру абеллаита в области ассиметричных валентных колебаний карбонатных групп и близок с ИК-спектром гидроцеруссита в районе деформационных колебаний O-C-O.

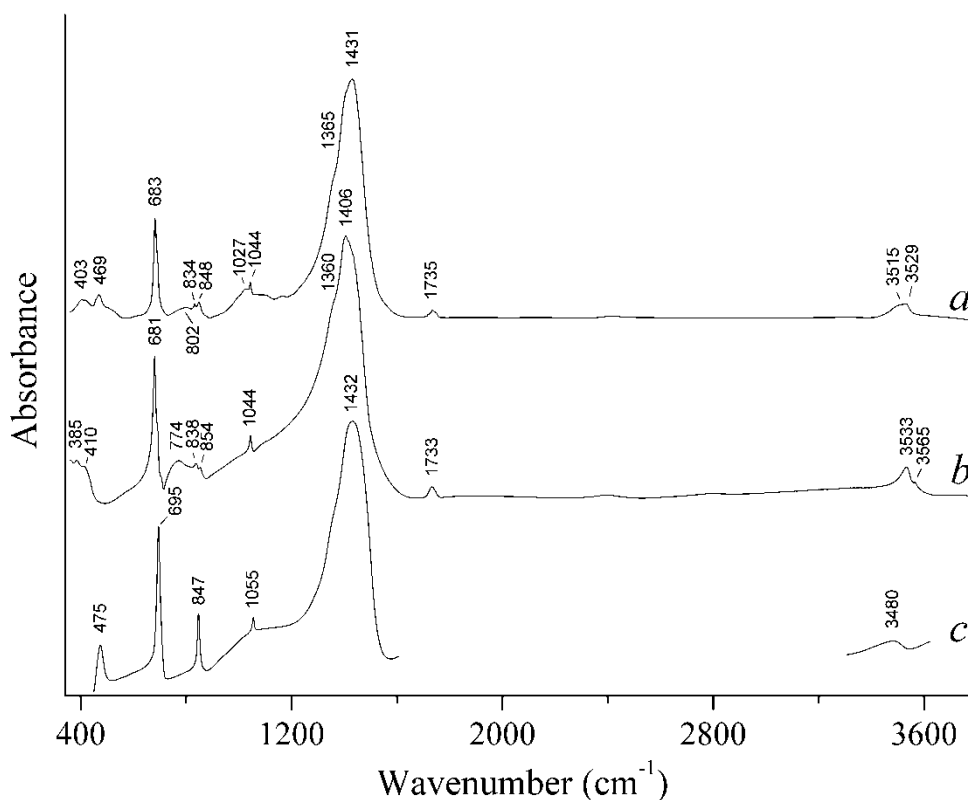


Рисунок 35. ИК-спектр  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  из Лавриона (a) и гидроцеруссита (b). ИК-спектр синтетического аналога абеллаита (c) основанного на данных Белоконевой (Belokoneva *et al.* 2002), приводится для сравнения.

#### *Описание кристаллической структуры $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$ .*

По данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа шлак из Лавриона  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  кристаллизуется в гексагональной сингонии пространственной группы  $P6_3/mmc$ , параметры элементарной ячейки приведены в таблице 24, данные о длинах связи в таблице 25. Положения атомов водорода не были локализованы.



Таблица 24

Параметры элементарной ячейки для  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$

Кристаллографические данные

Сингония	Гексагональная
Пр. группа	$P6_3/mmc$
$a$ (Å)	5.2533(11)
$c$ (Å)	29.425(6)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	703.3(3)
$Z$	2
$R_1$	0.0521

Таблица 25

Длины связей в кристаллической структуре  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$

Гидроцерусситовый блок $[\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]^0$		Абеллаитовый блок $[\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2]^0$	
Pb1-OH1	2.29(3)	Pb3-OH2	2.2622(14)
Pb1-O1	2.665(3) × 6	Pb3-O2	2.696(3) × 6
Pb2-Pb2	0.7696(2) × 2	Na-O2	2.450(14) × 6
Pb2-Pb2	1.3302(3) × 2		
Pb2-Pb2	1.5367(2)	C1-O1	1.277(13)
Pb2-OH1	2.3161(3)	C2-O2	1.274(13)
Pb2-O1	2.6364(5)		
Pb2-OH1	2.7828(5) × 2		
Pb2-O1	2.8391(4) × 2		

Кристаллическая структура  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  содержит три симметрично-независимые позиции атомов  $\text{Pb}^{2+}$ , одну позицию  $\text{Na}^+$  и две позиции  $\text{C}^{4+}$  (рисунок 36). Атомы Pb(1) и Pb(2) координируются в одной координационной полусфере семью атомами O, с учетом сильных связей  $\text{Pb}^{2+} - \text{O} < 3,1 \text{ Å}$ . В противоположной координационной полусфере оба атома образуют по три длинные связи  $\text{Pb}^{2+} - \text{O} > 3,1 \text{ Å}$ . Асимметричная координация атомов Pb(1) и Pb(3) в кристаллической структуре  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  указывает на сильную степень стереохимической активности  $6s^2$  неподеленных электронных пар. Координационная сфера слабозаселенного атома Pb(2) (S.O.F. = 1/6) демонстрирует довольно равномерное распределение коротких и прочных связей. Из-за высокой неупорядоченности атома Pb(2) невозможно рассчитать баланс валентности. Такое же разупорядочение для атома Pb(2) наблюдалось в структуре минерала гидроцеруссита  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  из Мерехед карьера и в его синтетическом аналоге (Martinetto et al., 2002).

Na координируется шестью атомами O, образуя тригональную призму. Координационный полиэдр  $\text{NaO}_6$  содержит шесть равных связей Na-O, каждая из которых составляет по 2.450 Å. Такая координация натрия является очень стандартной и распространённой. В общем, координационный полиэдр Na очень схож с координационным полиэдром Pb(2), если не учитывать расщепление последнего. Однако связи Pb(2)-OH(1) являются весьма значительными, тогда как связями Na-OH(2) (3.033(6) Å  $\times 3$  по 0.03 *ве*) можно пренебречь, так как они не вносят существенного вклада в валентное насыщение катиона  $\text{Na}^+$ .

Координация карбонатных групп является весьма типичной: длины связей <C–O> составляют 1.277 и 1.274 Å для C(1)- и C(2)-центрированных треугольников, соответственно.

Координация OH(1) и OH(2) групп различна: OH(1) образует 1 короткую связь OH(1)-Pb(1) (0.62 *ве*) и 3 более длинные связи OH(1)-Pb(2), а OH(2) образует 2 короткие и сильные связи OH(2)-Pb(3) (0,66 *ве*). Координация OH(1) идентична координации в гидроцерусситах из Мерехед карьера и порошкового синтетического аналога этого минерала (Martinetto et al., 2002), тогда как координационные позиции OH(2) одинаковые для абеллаита  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$  (Krivovichev and Burns, 2000; Belokoneva et al., 2002; Ibáñez-Insa et al., 2017).

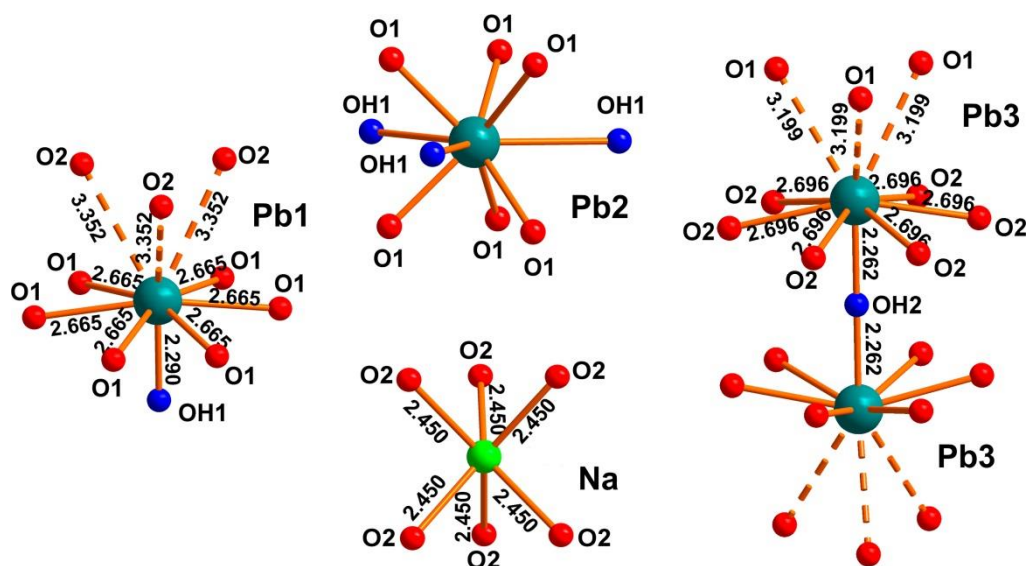


Рисунок 36. Координационное окружение атомов в кристаллической структуре  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$ . Позиция атома Pb(2) показана как нерасщепленная для упрощенного восприятия.

$\text{PbO}_n$  ( $\text{Pb-O} < 3.1\text{\AA}$ ) и  $\text{NaO}_6$  полиэдры имеют общие атомы кислорода с треугольниками  $\text{CO}_3$ , они образуют два типа двумерных (2D) блоков, показанных на рисунке 37. Первый блок образован атомами Pb(1), Pb(2), C(1), O(1) и OH(1), тогда как атомы Pb(3), Na, C(2), O(2) и OH(2) образуют второй блок. Каждый из блоков можно разделить на отдельные слои (рисунок 38). Внешние слои в каждом блоке топологически идентичны и соответствуют  $[\text{PbCO}_3]^0$  слоям (обозначающиеся как С-церуссит). Каждый слой  $[\text{PbCO}_3]^0$  состоит из катионов  $\text{Pb}^{2+}$ , который координируется тремя  $\text{CO}_3$  группами, образуя бесконечный двумерный «тригональный» узор сетки, перпендикулярный оси *c*. Стехиометрически-активные неподеленные электронные пары на катионах  $\text{Pb}^{2+}$  атомов Pb(1) и Pb(3) указывают друг на друга. Неподеленные электронные пары на катионах свинца ведут себя как мягкие лиганды, которые связывают вместе межблочные пространства. Слой гидроксида свинца  $[\text{Pb}(\text{OH})_2]^0$  (обозначенный как LHO) зажат между двумя слоями  $[\text{PbCO}_3]^0$ , сдвинутыми один относительно другого и обозначенными как C1 и C1' на рисунках 37 и 38. Полученный блок  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]^0$  является точно таким же, как и в кристаллической структуре гидроцеруссита  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ . Аналогично, слой  $[\text{Na}(\text{OH})]^0$  зажат между двумя листами  $[\text{PbCO}_3]^0$  (C2), образуя полностью упорядоченный блок  $[\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2]^0$ , который соответствует абеллаиту  $\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$  (Ibáñez-Insa et al., 2017). Следует отметить, что слои  $[\text{PbCO}_3]^0$  (C2) не смещены друг относительно друга в блоке абеллаита. Анализ кристаллических структур (таблица 26) абеллаита, гидроцеруссита и хрутфонтейнита  $\text{Pb}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$  (Siidra et al., 2017) позволяет предположить, что разупорядочение катионов между слоями  $[\text{PbCO}_3]^0$  возникает, когда  $\text{Pb}^{2+}$  находится в кристаллической структуре гидроцеруссита и хрутфонтейнита и отсутствует в абеллаите, где есть катион  $\text{Na}^+$  с меньшим ионным радиусом. Таким образом, каждый из блоков соответствует структуре листа 2:1 ( $2[\text{PbCO}_3] : 1[\text{Pb}(\text{OH})_2]$  или  $2[\text{PbCO}_3] : 1[\text{NaOH}]$ ). Кристаллическая структура шлаковой фазы из Лавриона построена из чередующихся блоков  $[\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2]^0$  и  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]^0$  (рисунок 37), что соответствует следующей формуле:  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2][\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2]$  или  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  в упрощенном представлении.

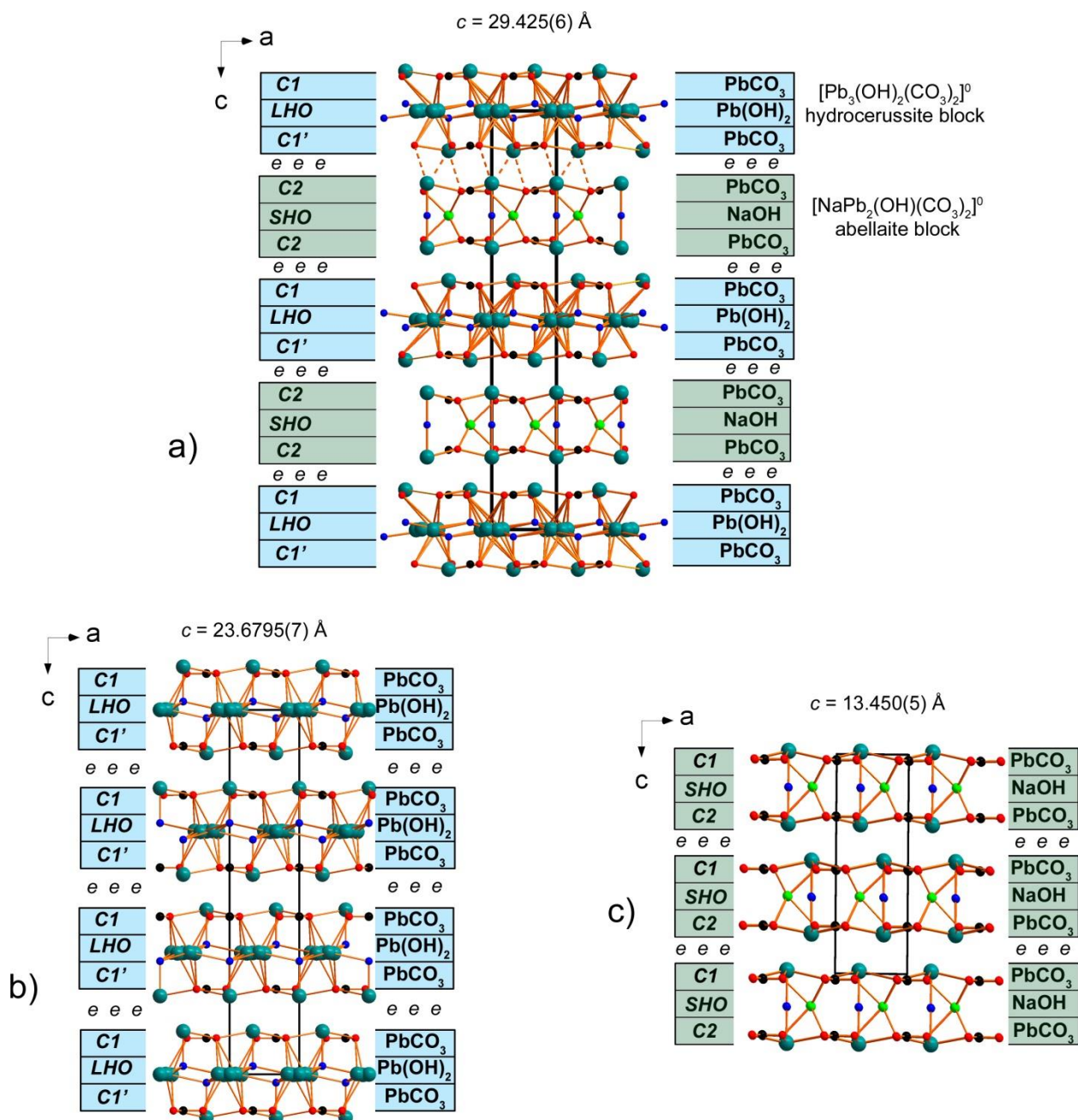


Рисунок 37. Общая проекции кристаллических структур  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  (слабые связи Pb-O показаны пунктирными линиями) (а), гидроцеруссита (б) и абеллаита (Ibáñez-Insa *et al.*, 2017) (с). Неподеленные электронные пары на катионах  $\text{Pb}^{2+}$  обозначаются буквой *e* между блоками в структуре  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$ , гидроцеруссита и абеллаита. Подробное описание в тексте.

Анализ кристаллических структур свидетельствуют о том, что, по крайней мере, часть «гидроцеруссита» из шлаков Лавриона представляет собой фазу, образованную как блоками абеллаита, так и блоками гидроцеруссита. Эта фаза напрямую не связана с плюмбонакритом, как это предполагалось в работе Kolitsch *et al.*, 2014. Данный тип

структуры является новым, как для минералов, так и для синтетических соединений. Исследованная структура  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  является двумерной и сцепление каркаса обеспечивается только слабыми связями Pb-O. Слоистость структурного мотива  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  отчетливо проявляется в идеальном расщеплении ее кристаллов на пластинки. Эта особенность характерна и для других минералов гидроксокарбонатов свинца: для гидроцеруссита  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  (Martinetto et al., 2002), плюмбонакрита  $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$  (Rumsey et al., 2012), абеллаита  $\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$  (Ibáñez-Insa и др., 2017), хрутфонтейнита  $\text{Pb}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$  (Siidra и др., 2017) и для полиморфов ледгиллита  $\text{Pb}_4(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  (Giuseppetti et al., 1990; Steele et al., 1998; Steele et al., 1999). В структурах всех этих минералов наблюдаются электронейтральные 2D-блоки одной топологии. Кристаллическая структура  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  уникальна для гидроксокарбонатов свинца и, кроме того, исключительно для слоистых минералов в целом, так как она демонстрирует переслаивание нейтральных блоков минералов, существенно отличающихся по химическому составу и топологии. Однако структурная архитектура  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2][\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2] = \text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  напоминает организацию кристаллической структуры  $[\text{Ti}_5(\text{SiO}_4)(\text{OH})]_2[\text{Ti}_6(\text{SO}_4)(\text{OH})_4] = \text{Ti}_{16}(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$  (Siidra et al., 2014). Отметим, что стехиометрически-активные неподеленные электронные пары  $6s^2$  на катионах  $\text{Pb}^{2+}$  или  $\text{Ti}^+$  играют важную роль в формировании таких сложных структурных архитектур и могут приводить к совершенно разным группировкам 2D-блоков.

Образование  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$ , а также ранее известной фазы абеллаитового типа  $\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$  в шлаках Лавриона обуславливается контактом свинцовых шлаков с морской водой в течение нескольких тысяч лет. Однако недавняя находка абеллаита (Ibáñez-Insa et al., 2017) на руднике Эврика, Испания, указывает на возможность его образования и в других условиях. Сам гидроцеруссит является достаточно стабильным минералом в различных физико-химических условиях окружающей среды. Таким образом, мы можем предположить, что фаза  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  может существовать как минерал в некоторых экзотических условиях.

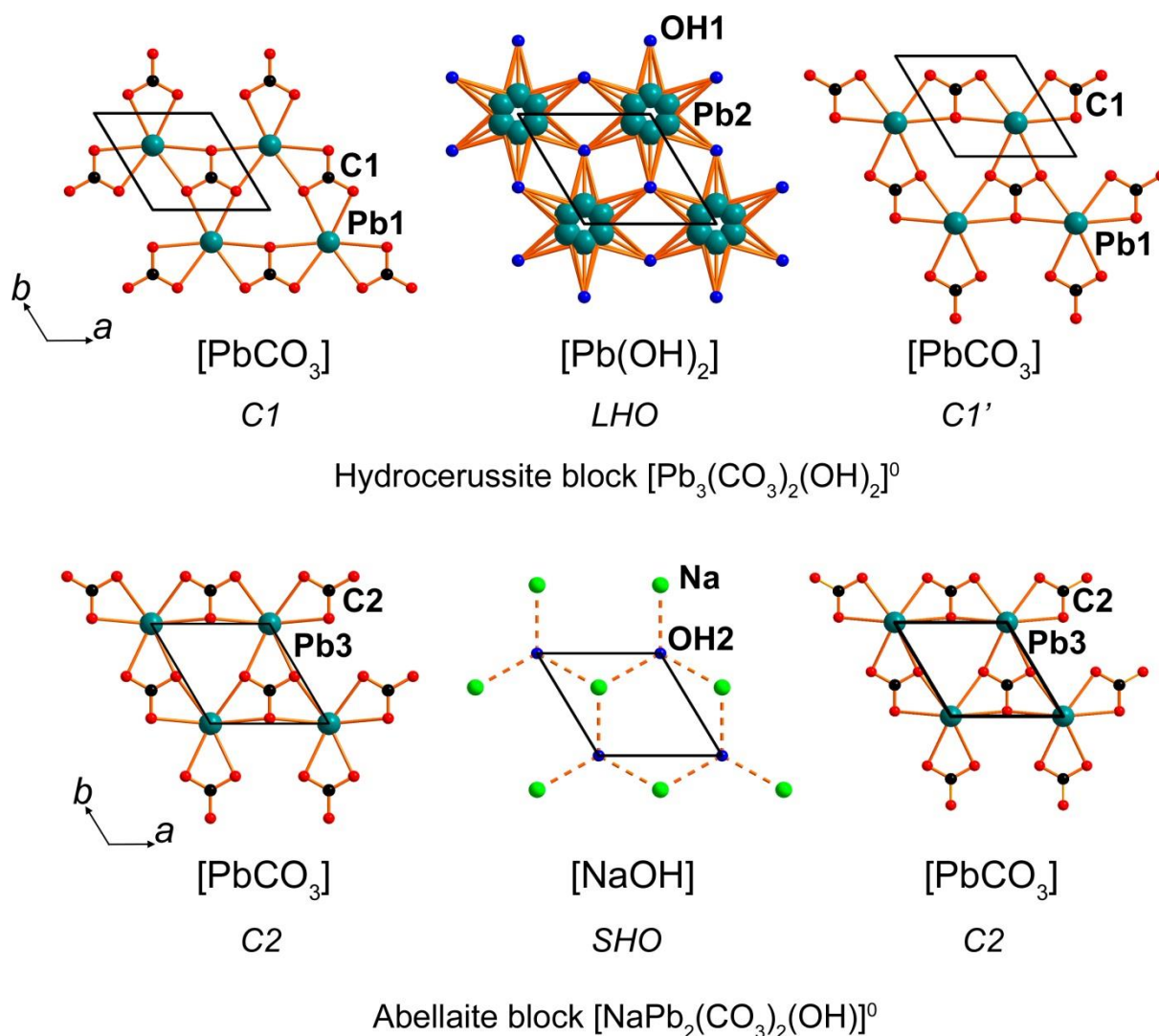


Рисунок 38. Слои  $[\text{PbCO}_3]$  (обозначены C), слои  $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$  (обозначены LHO) и Слои  $[\text{PbCO}_3]$  (обозначены C ') в блоке гидроцеруссита (выше) и слои  $[\text{PbCO}_3]$  (обозначается C2), слои  $[\text{NaOH}]$  (Обозначены SHO) и  $[\text{PbCO}_3]$  (обозначены C2) в блоке абеллаита (ниже) в кристаллической структуре  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$ . Детальное описание в тексте.

Таблица 26

Сравнительная таблица параметров элементарных ячеек для  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$ , гидроцеруссита и абеллаита.

Минера/соединение	Фаза из Лавриона	Гидроцеруссит	Абеллаит
Формула	$\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$	$\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	$\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$
Сингония	Гексагональная	Тригональная	Гексагональная
Пр. группа	$P6_3/mmc$	$R-3m$	$P6_3mc$
$a$ , Å	5.2533(11)	5.2475(1)	5.254(2)
$c$ , Å	29.425(6)	23.6795(7)	13.450(5)
$V$ , Å <sup>3</sup>	703.3(3)	564.69(1)	321.5(2)
$R_1$ (%)	5.20	3.58	-
Сильные пики порошковых рентгенограмм	4.126 (29) 3.336 (100) 3.088 (18)	4.470 (33) 4.237 (32) 3.601 (63)	3.193 (100) 2.627 (84) 2.275 (29)
$d$ , Å ( $I$ , %)	2.626 (30) 2.454 (17) 2.063 (20)	3.279 (100) 2.632 (88) 2.230 (23)	2.243 (65) 2.029 (95) 2.011 (25)
$D$ , г см <sup>-3</sup>	6.361 (calc.)	6.80-6.82 (meas.) 6.873 (calc.)	5.90 (calc.)
Источник	Наши данные	Наши данные, Palache <i>et al.</i> , 1951; Anthony <i>et al.</i> , 2003.	Ibáñez-Insa <i>et al.</i> , 2017.

#### 4.5 Сомерсетит, $[\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2][\text{Pb}_3(\text{Pb}_2\text{O}_2)(\text{CO}_3)_3]$ , новый гидроцеруссито-подобный минерал из месторождения Мендип Хилс, Великобритания

При исследовании образцов гидроцеруссита из Мерехед карьера, нами были обнаружены пластинчатые прозрачные кристаллы ( $0,1 \times 0,1 \times 0,005$  мм) с параметрами элементарной ячейки ( $a = 5.24\text{-}5.25$  Å,  $c = 40.60\text{-}40.70$  Å), которые оказались отличными от гидроцеруссита из месторождения Мерехед (рисунок 39). Долгое время не удавалось получить верную структурную модель для нового минерала из-за двойникования кристаллов, а также из-за сильной разупорядочности ряда атомов свинца. После того как была правильно подобрана структурная модель гидроцеруссито-подобного минерала, стало ясно, что мы имеем дело с еще одним представителем оксокарбонатов свинца. Комиссией по названию новых минералов IMA (International Mineralogical Association) был присужден номер 2017-024.

Сомерсетит (IMA 2017-024)  $\text{Pb}_8\text{O}_2(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2$  редкий оксокарбонат свинца, который был найден среди преобладающих свинцовых минералов в пределах



каменноугольного известнякового месторождения Торр Воркс (Мерехед) карьер, недалеко от города Кранмор в графстве Сомерсет, Великобритания. Карьер хорошо известен за счет скопления минерала гидроцеруссита и редких минеральных комплексов оксохлоридов свинца. Сомерсетит образует тесные срастания с плюмбонакритом (рисунок 40) и ассоциирует с церусситом, мереедитом и симезитом. Стоит заметить, что сомерсетит не встречался совместно с гидроцерусситом из Мерехед карьера, что может свидетельствовать о разных физико-химических условиях образования этих минералов. Сомерсетит зеленого цвета, цвет черты – белый, блеск алмазный (рисунок 39). Спайность совершенная по направлению (001). Плотность не может быть измерена из-за малого количества образца. Плотность была рассчитана по эмпирической формуле и составляет  $7.11 \text{ г см}^{-3}$ . Твердость по шкале Мооса равна 3. Несмотря на то, что сомерсетит прозрачный, были исследованы его оптические свойства в отраженном свете из-за высоких значений показателей преломления. Измерения отражательной способности проводились с использованием стандарта SiC на воздухе в диапазоне 400-700 нм (таблица 27). В отраженном свете сомерсетит серого цвета. Он не плеохроичный, с белыми внутренними отражениями. Измеренный анизотропизм равен  $\Delta R_{589} = 1\%$ .

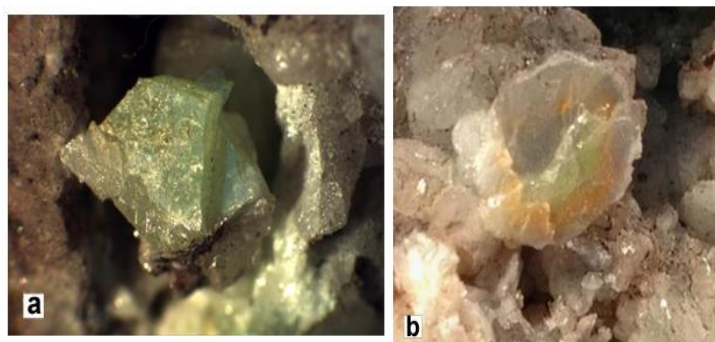


Рисунок 39. Зеленый кристалл сомерсетита (FOV 1 см) (а). Белый ободок вокруг кристалла является неустановленным гидроцеруссито-подобным минералом. Многоцветный кристалл (2 см), (б) сомерсетит с плюмбонакритом. Зеленая окрашенная зона обогащается сомерсетитом, но плюмбонакрит также был определен из этой области. В то время как плюмбонакрит сконцентрирован в основном в белой зоне. Все эти минералы могут быть надежно идентифицированы с помощью рентгеновских методов.



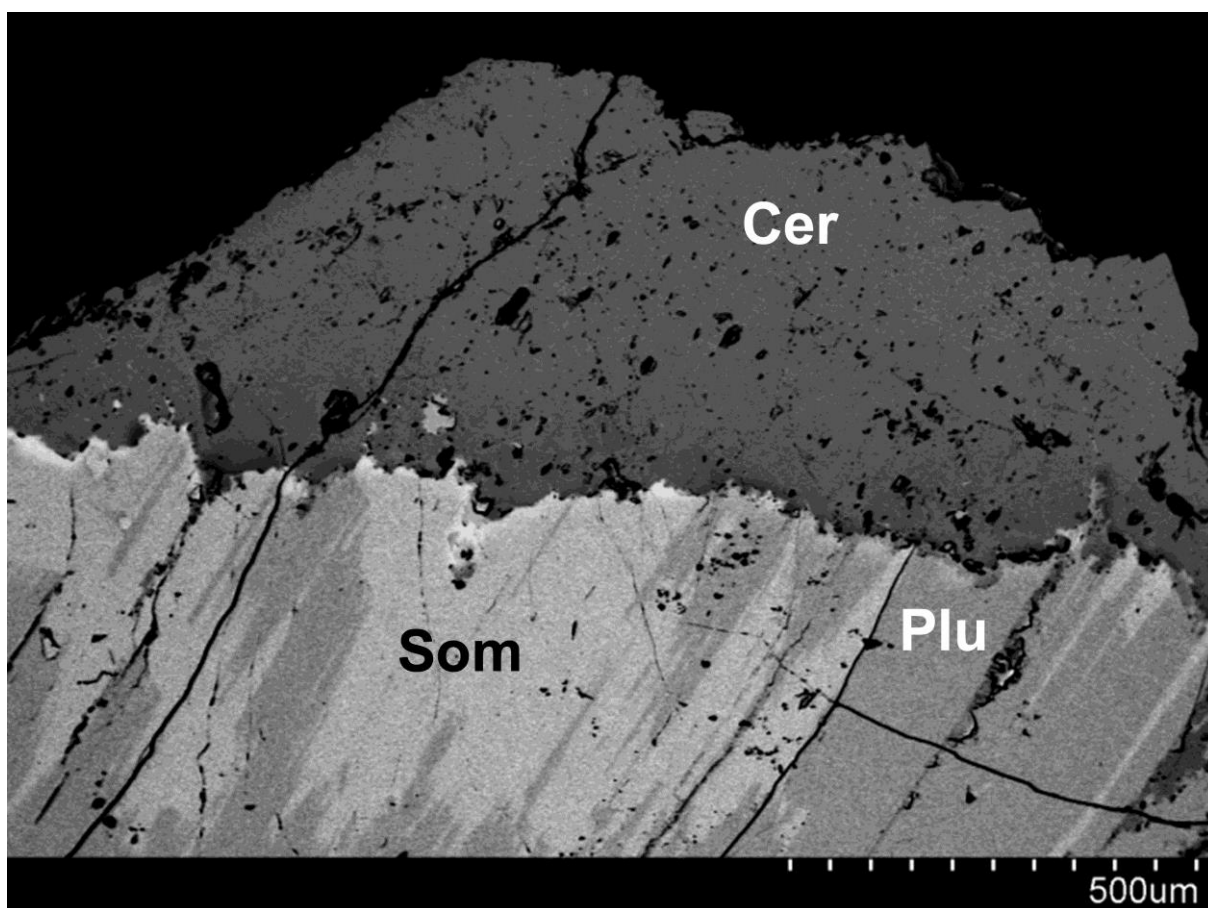


Рисунок 40. SEM- изображение, которое показывает взаимные прорастания сомерсетита (светло-серый) с плюмбонакритом (темно-серый) и церусситом (очень темный).

Таблица 27

Значения отражательной способности для хрутфонтейнита

$\lambda$ , nm	$R_{\max}$ , %	$R_{\min}$ , %
400	14.06	12.98
420	13.92	12.82
440	13.77	12.70
460	13.65	12.59
<b>470</b>	<b>13.58</b>	<b>12.54</b>
480	13.52	12.49
500	13.41	12.39
520	13.31	12.30
540	13.23	12.20
<b>546</b>	<b>13.21</b>	<b>12.18</b>
560	13.15	12.13
580	13.06	12.05
<b>589</b>	<b>13.02</b>	<b>12.02</b>
600	12.98	11.98
620	12.89	11.90

640	12.80	11.82
<b>650</b>	<b>12.75</b>	<b>11.78</b>
660	12.70	11.73
680	12.62	11.64
700	12.52	11.56

#### Химический анализ.

Химический состав сомерсетита был определен на сканирующем электронном микроскопе Cameca SX-100 (см. таблицу 28). Значения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  были рассчитаны по данным кристаллической структуры. Эмпирическая формула сомерсетита, рассчитанная на основе 19 O *apfu*, представляет собой  $\text{Pb}_{8.004}\text{C}_{4.998}\text{H}_{1.998}\text{O}_{19}$ . Упрощенная формула  $\text{Pb}_8\text{O}_2(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2$ , что соответствует:  $\text{PbO} = 88.24$ ,  $\text{CO}_2 = 10.87$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 0.89$ , сумма 100.00 wt.%.

Таблица 28

#### Химический состав сомерсетита.

	Wt. %	Диапазон	Стандартное отклонение	Стандарт
Pb	88.82	88.56-89.03	0.21	Ванадинит
$\text{CO}_2$	10.94			
$\text{H}_2\text{O}$	0.90			
Сумма	100.66			

#### ИК-Спектроскопия

Для получения инфракрасных (ИК) спектров поглощения порошкообразные образцы минерала были смешаны с безводным порошком KBr и проанализированы с использованием ALPHA FTIR спектрометром (Bruker Optics) с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ . ИК-спектр аналогичного чистого порошка KBr был использован в качестве эталона.

ИК-спектр сомерсетита аналогичен ИК-спектру плюмбонакрита и, в меньшей степени, гидроцеруссита (рисунок 41). Волновые числа полос поглощения в ИК-спектре сомерсетита и их значения имеют ( $\text{см}^{-1}$ ; s - сильная полоса, W - слабая полоса, sh - плечо): 3549, слабую полосу поглощения 3280w (О-Н-валентных колебаний); 2524w (общая полоса), 1734w (обертон в плоскости деформационных колебаний  $\text{CO}_3^{2-}$  анионов); сильную полосу поглощения-1403s (асимметричные С-О- валентные колебания  $\text{CO}_3^{2-}$  анионов); 1217 (возможно сочетание полос с участием Pb-О-валентных и О-С-О деформационных колебаний); 1046w (симметричные С-О-валентные колебания  $\text{CO}_3^{2-}$  анионов).

анионов); 849 (вне плоскости деформаций колебаний  $\text{CO}_3^{2-}$  анионов); 738w, 690sh, 683s (в плоскости деформационных колебаний  $\text{CO}_3^{2-}$  анионов); 615w ( $\text{Pb}\cdots\text{O}-\text{H}$  деформационных колебаний), 507w, 391 ( $\text{Pb}-\text{O}$ -валентных колебаний).

Об искажение  $\text{CO}_3$  треугольников свидетельствует наличие слабой полосы симметричных  $\text{C}-\text{O}$ -валентных колебаний  $\text{CO}_3^{2-}$  анионов (при  $1046\text{ см}^{-1}$ ).

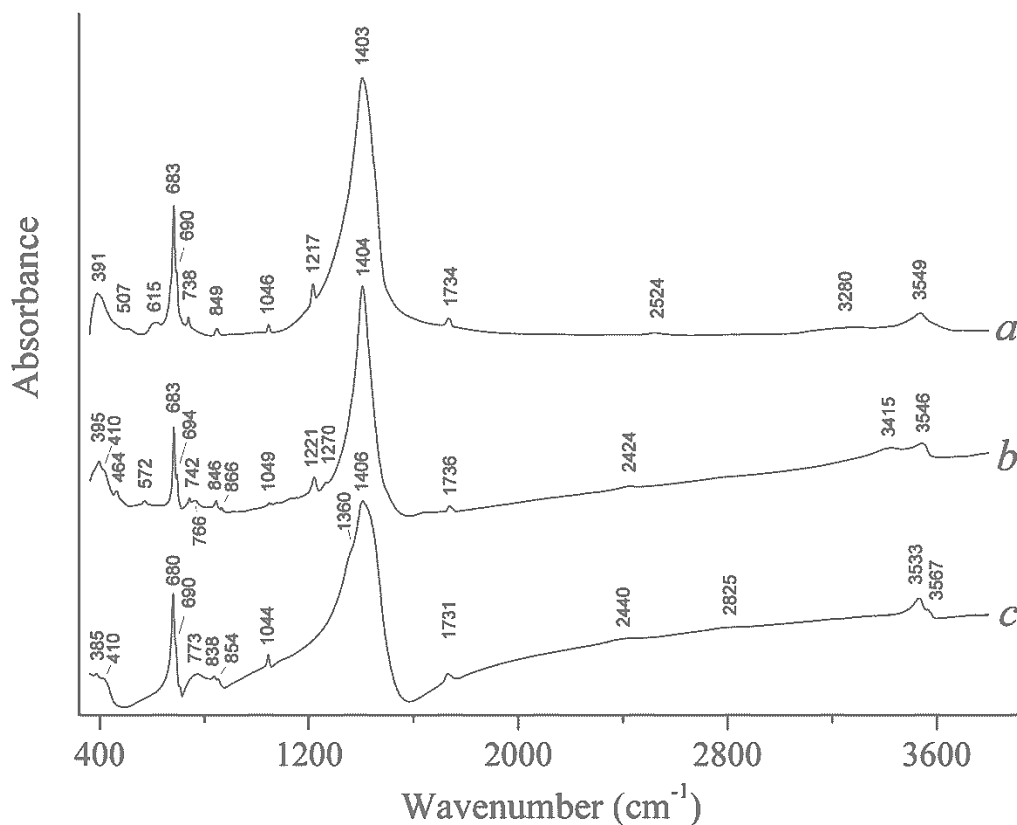


Рисунок 41. ИК-спектры (a) сомерсетита, (b) плюмбонакрита из Лангбана, Швеция и (c) гидроцеруссита из Мерехед карьера, Англия.

#### Порошковая рентгенография.

Семь одинаковых монокристаллов сомерсетита были отобраны вручную под микроскопом, которые предварительно были проверены на монокристалльном рентгеновском дифрактометре. Затем они были измельчены и помещены в эпоксидный шар с  $R \sim 0,3$  мм на стеклянном волоске. Данные порошковой дифракции были получены с помощью монокристалльного дифрактометра Rigaku R-Axis Rapid II. Данные порошковой дифракции для  $\text{CoK}\alpha$  приведены в таблице 29. Параметры элементарной ячейки следующие:  $a = 5.249$  (1) Å,  $c = 40.679$  (2) Å,  $V = 970.89$  (55) Å<sup>3</sup> и  $Z = 6$ , сингония гексагональная  $P6_3/mmc$ .

Таблица 29

Порошковые данные для сомерсетита. Расстояния приведены в Å для CoK $\alpha$  излучения.

Сильнейшие дифракционные пики выделены полужирным начертанием

<i>h k l</i>	Рассчитанные порошковые данные сомерсетита		Экспериментальные порошковые данные сомерсетита	
	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %
1 0 1	4.512	9	4.515	7
1 0 2	4.431	9	4.445	24
1 0 3	4.305	29	4.308	33
1 0 4	4.145	21	4.148	25
1 0 6	3.771	16	3.772	21
1 0 7	3.576	32	3.581	<b>40</b>
1 0 8	3.385	100	3.390	<b>100</b>
1 0 9	3.201	55	3.206	<b>55</b>
0 0 14	2.902	2	2.909	12
1 0 11	2.865	1	2.859	6
1 0 12	2.714	8	2.715	8
1 1 0	2.621	62	2.625	<b>78</b>
0 0 16	2.539	33	2.544	<b>94</b>
-1 -1 6	2.445	4	2.448	7
2 0 3	2.239	14	2.239	22
2 0 4	2.215	13	2.220	25
2 0 6	2.152	8	2.154	15
1 0 17	2.115	9	2.119	27
2 0 8	2.072	10	2.075	15
2 0 9	2.028	10	2.031	17
1 0 19	1.934	1	1.938	6
2 0 12	1.885	8	1.889	8
1 0 20	1.854	1	1.857	3
-1 -1 16	1.824	13	1.827	18
2 1 1	1.715	0	1.716	4

*Описание кристаллической структуры.*

Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа были изучены пластинчатые кристаллы (0,1 × 0,1 × 0,005 мм) сомерсетита. Структура была решена прямыми методами и уточнена до  $R_1 = 0.038$ . Новый минерал кристаллизуется в гексагональной сингонии пространственной группы  $P6_3/mmc$ , где параметры

элементарной ячейки:  $a = 5.2427(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 40.624(6) \text{ \AA}$ ,  $V = 967.0(3) \text{ \AA}^3$ . Длины связей в кристаллической структуре сомерсетита приведены в таблице 30.

Таблица 30

Длины связей ( $\text{\AA}$ ) в кристаллической структуре сомерсетита

Pb1-OH1	2.2679(19)	Pb7-O4	2.31(3)
Pb1-O1	2.65(2) × 3	Pb7-O6	2.694(12)
Pb1-O1	2.66(2) × 3	Pb7-O5	2.76(3)
		Pb7-O6	2.841(10)
Pb2-OH2	2.20(5)	Pb7-O4	3.02(3)
Pb1-O2	2.67(3) × 3	Pb7-O4	3.09(3)
Pb1-O2	2.68(2) × 3		
		Pb8-O3	2.37(2)
Pb3A-OH2	2.374(15)	Pb8-O7	2.717(13)
Pb3A-O2	2.74(3)	Pb8-O7	2.770(12)
Pb3A-O2	2.75(3)	Pb8-O5	2.89(3)
Pb3A-OH1	2.769(15)	Pb8-O5	2.93(3)
Pb3A-OH1	2.790(15)	Pb8-O3	3.09(2)
		Pb8-O3	3.13(2)
Pb3B-OH1	2.278(11)		
Pb3B-O2	2.53(3)	C1-O1	1.28(3) × 3
Pb3B-OH2	2.773(19)		
Pb3B-O1	2.77(2)	C2-O2	1.30(3) × 3
Pb3B-OH2	2.81(2)		
		C3-O3	1.29(2) × 3
Pb4-O7	2.30(9)		
Pb4-O3	2.65(2) × 3	C4-O4	1.30(3) × 3
Pb4-O3	2.70(2) × 3		
		C5-O5	1.274(12) × 3
Pb5-O6	2.24(5)		
Pb5-O4	2.69(3) × 3		
Pb5-O4	2.72(3) × 3		
Pb6A-Pb6B	0.872(4)		
Pb6A-O5	2.64(3) × 3		
Pb6A-O5	2.68(3) × 3		
Pb6B-O5	2.65(3) × 3		
Pb6B-O5	2.70(3) × 3		

Рентгеноструктурный анализ является вполне надежным методом для изучения и определения минералов. Однако в некоторых случаях может возникнуть путаница во время предварительной проверки параметров элементарной ячейки. Так, например, уже ранее говорилось, что сомерсетит (IMA 2017-024)  $\text{Pb}_8\text{O}_2(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2$  и плюмбонакрит  $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$  (Krivovichev and Burns, 2000) образуют очень мелкие взаимные сростания (рисунок 40) и поэтому при отборе монокристаллов, попадались фазы с такими параметрами:  $a = 5.2427(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 40.624(6) \text{ \AA}$ , что принадлежит сомерсетиту и  $a =$

9.0929(5) Å,  $c = 40.660(6)$  Å (таблица 13, параметры под пунктом (5)), что является сростанием сомерсетита и плюмбонакрита. Параметр  $a = 9.0929(5)$  Å идентичен плюмбонакриту ( $a = 9.0891(5)$  Å,  $c = 24.832(1)$  Å) (Rumsey *et al.*, 2012), в то время как параметр  $c = 40.660(6)$  Å такой же, как у сомерсетита (таблица 31). «Кристаллы» с псевдоэлементарной ячейкой проверялись порошковой рентгеновской дифракцией и, как ожидалось, образцы оказались смесью сомерсетита и плюмбонакрита.

Таблица 31

Сравнительные данные сомерсетита, гидроцеруссита и плюмбонакрита.

Минерал/компонент	Сомерсетит	Гидроцеруссит	Плюмбонакрит
Формула	$\text{Pb}_8\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_5$	$\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	$\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$
Сингония и пространственная группа	Гексагональная $P6_3/mmc$	Тригональная $R3m^{**}$	Тригональная $P-3c1$
$a$ , Å	5.2427(7)	5.2475(1)	9.0891-9.0921
$c$ , Å	40.624(6)	23.6795(7)	24.832-24.923
$V$ , Å <sup>3</sup>	967.0(3)	564.69(1)	1776.6-1784.3
$Z$	6	3	6
$R_1$ (%)	3.66	3.58	4.90
Сильнейшие дифракционные пики порошковой дифракции: $d$ , Å ( $I$ , %)	4.308 (33)	7.902 (40)	4.26 (80)
	3.581 (40)	4.467 (56)	3.357 (70)
	3.390 (100)	4.239 (57)	2.953 (40)
	3.206 (55)	3.601 (63)	2.619 (100)
	2.625 (78)	2.630 (100)	2.235 (40)
$D$ , г см <sup>-3</sup>	2.544 (94)	2.230 (38)	1.699 (50)
	6.95 (calc)	6.80-6.82 (meas.)*** 6.873 (calc.)**	7.07 (meas.) 7.069 (calc.)
Источник	Наши данные	**Наши данные. ***Palache <i>et al.</i> , 1951; Anthony <i>et al.</i> , 2003.	Palache <i>et al.</i> , 1951; Olby, 1966; Krivovichev and Burns, 2000b; Rumsey <i>et al.</i> , 2012.

Примечание: \* Рассчитанные значения; \*\* монокристалльные данные для гидроцеруссита из Мерехед карьера; \*\*\* Palache *et al.*, 1951 и Anthony *et al.*, 2003 не имеют структурные данные.

Кристаллическая структура сомерсетита  $\text{Pb}_8\text{O}_2(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2$  содержит пять симметрично-независимых позиций Pb. Координация катионов  $\text{Pb}^{2+}$  ассиметричная и является почти такой же, как и в описанных структурах выше. Атомы Pb(1) и Pb(3) координируется 7 атомами O в одной координационной полусфере, где расстояние Pb-O < 3.0 Å и образуют  $\text{PbO}_7/\text{PbO}_6\text{OH}$  [1+6] полиэдры, которые дополняются тремя более длинными связями с O в другой координационной полусфере. Атом Pb(2) заселен на 1/6)

и координируется только шестью атомами О, где расстояние Pb-O - 2.669 (1) Å. Идентичная неупорядоченность атома свинца и схожая координация были описаны ранее в структуре плюмбонакрита  $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$  (Krivovichev and Burns, 2000). Позиция атома Pb(5) также расщеплена и заселена на 1/3.

Карбонатные группы демонстрируют типичное окружение, где длины связей <C-O> 1.289 (11), 1.284 (10) и 1.279 (14) Å для C(1), C(2) и C(3), соответственно.

Гидроксильная группа OH(1) образует 1 короткую связь с атомом свинца OH(1)-Pb(1) (0.65 *ve*) и 3 более длинные связи OH(1)-Pb(2). Координация OH(1) порошкового синтетического гидроцеруссита (Martinetto *et al.*, 2002) обуславливает разупорядочение атома Pb(1), тогда как разупорядочения отсутствует в сомерсетите, гидроцеруссите из Мерехеда карьера (Siidra *et al.*, 2017a) и в шлаке из Лавриона  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  (Siidra *et al.*, 2017b). В сомерсетите атом O(4) тетраэдрически координируется четырьмя атомами Pb, что приводит к образованию оксоцентрированных тетраэдров  $\text{OPb}_4$  (Krivovichev *et al.*, 2013; Siidra *et al.*, 2008a). В структуре плюмбонакрита также образуются тетраэдры  $\text{OPb}_4$  (Krivovichev and Burns, 2000).

Кристаллическая структура сомерсетита  $\text{Pb}_8\text{O}_2(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2$  (рисунок 42) уникальна и состоит из электронейтрального 2D-блока  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]^0$  гидроцерусситового типа и электронейтрального 2D-блока  $[\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{CO}_3)_3]^0$  производной структуры от плюмбонакрита. Первый блок образован атомами Pb(1), Pb(2), C(1), O(1) и OH(1), в то время как второй блок – Pb(3), Pb(4), Pb(5), C(2), C(3), O(2), O(3) и O(4). Каждый из блоков может быть разделен на отдельные слои C1-LHO-C1' в блоке гидроцеруссита, где C1 и C1' -  $[\text{PbCO}_3]^0$  церусситовые слои, LHO-  $[\text{Pb}(\text{OH})_2]^0$  слои гидроксида свинца. И C2-LO-C3-LO-C2 в блоке производной структуры от плюмбонакрита, где C2, и C3 -  $[\text{PbCO}_3]^0$  церусситовые слои, LO -  $[\text{PbO}]^0$  слои. Последовательность и топология слоев гидроцерусситового блока такая же, как и в гидроцеруссите из Мерехед карьера, описанного выше (рисунок 44). В то время как слои в блоке производной структуры от плюмбонакрита отличаются от слоев в плюмбонакрите  $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$  (Rumsey *et al.*, 2012). Отличие заключается в отсутствии гидроксильных групп, которые есть в плюмбонакрите  $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$ , но нет в сомерсетите  $\text{Pb}_8\text{O}_2(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2$  (рисунок 42).

Гидроцерусситовый блок в структуре сомерсетита точно такой же, как и сам минерал гидроцеруссит (Siidra *et al.*, 2017a; Martinetto *et al.* 2002) и гидроцерусситовый блок в шлаке из Лавриона  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  (Siidra *et al.*, 2017b) (рисунок 44).

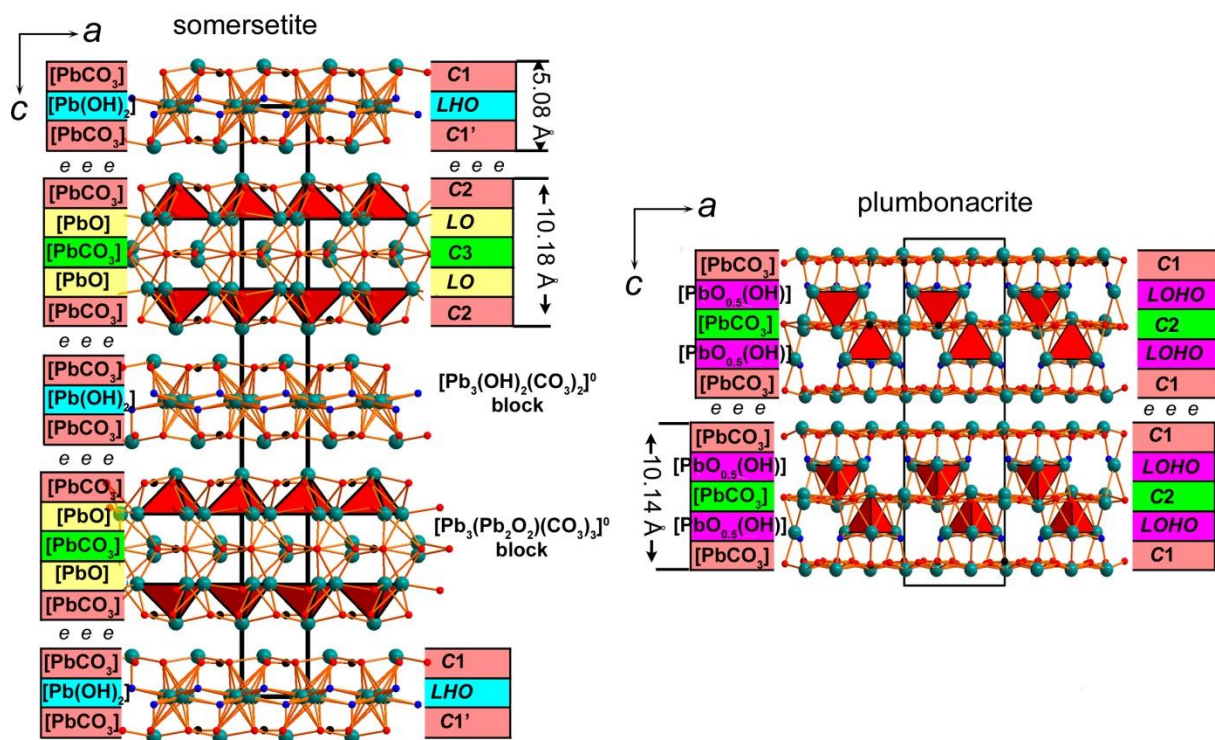


Рисунок 42. Общая проекция кристаллической структуры сомерсетита (а) и плюмбонакрита (б). Кристаллическая структура сомерсетита состоит из электронейтрального  $[Pb_3(OH)_2(CO_3)_2]^0$  гидроцерусситового блока и электронейтрального  $[Pb_5O_2(CO_3)_3]^0$  блока производной структуры от плюмбонакрита.

В плюмбонакритоподобном блоке всего имеется пять слоев C2-LO-C3-LO-C2 (рисунок 42 и 43). Обратите внимание: слои C2 (сомерсетита) и слои C1 (плюмбонакрита) не смещены один относительно другого в обоих минералах. Как уже отмечалось выше, отличие плюмбонакритоподобного блока  $[Pb_3(Pb_2O_2)(CO_3)_3]^0$  в сомерсетите от плюмбонакрита  $Pb_5O(OH)_2(CO_3)_3$  (Rumsey *et al.*, 2012) заключается в слое LO  $[PbO]^0$  в сомерсетите, в котором отсутствует гидроксильная группа (рисунок 42). Слой LOHO  $[PbO_{0.5}OH]^0$  в кристаллической структуре плюмбонакрита (Rumsey *et al.*, 2012) содержит OH-группу. Топология слоев  $[PbO]^0$ , включая неупорядоченную позицию атома Pb(5), в сомерсетите очень похожа на слои  $[PbO]^0$  в структуре хрутфонтейнита  $Pb_3O(CO_3)_2$  (Siidra *et al.*, 2017c) (рисунок 44). Отношение слоев  $[PbCO_3]$  и  $[PbO]$  в блоке  $[Pb_3(Pb_2O_2)(CO_3)_3]^0$  равно 3:2. Оксоцентрированные тетраэдры O(4)Pb<sub>4</sub> в сомерсетите, соединяются через общие углы, формируя, таким образом, слои  $[Pb_2O]$  (рисунок 45a, b). Этот тип оксоцентрированного слоя является новым и ранее не наблюдался в минералах и синтетических соединениях (Krivovichev *et al.*, 2013). Однако слои  $[A^{3+}_2O_2]$  ( $A = Bi, Ln$ ) (рисунок 45c) ранее были описаны в нескольких неорганических соединениях (Christensen, 1970; Koster *et al.*, 1975; Ostorero and le Blanc, 1990).



Структура сомерсетита состоит из чередования  $[\text{Pb}_3(\text{Pb}_2\text{O}_2)(\text{CO}_3)_3]^0$  и  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]^0$  блоков, разделенных стехиометрически-активными неподеленными электронными парами на катионах  $\text{Pb}^{2+}$ . В структуре имеется два электронейтральных блока каждого типа, что соответствует следующей формуле:  $[\text{Pb}_3(\text{Pb}_2\text{O}_2)(\text{CO}_3)_3][\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$  или  $\text{Pb}_8\text{O}_2(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2$  в упрощенном представлении.

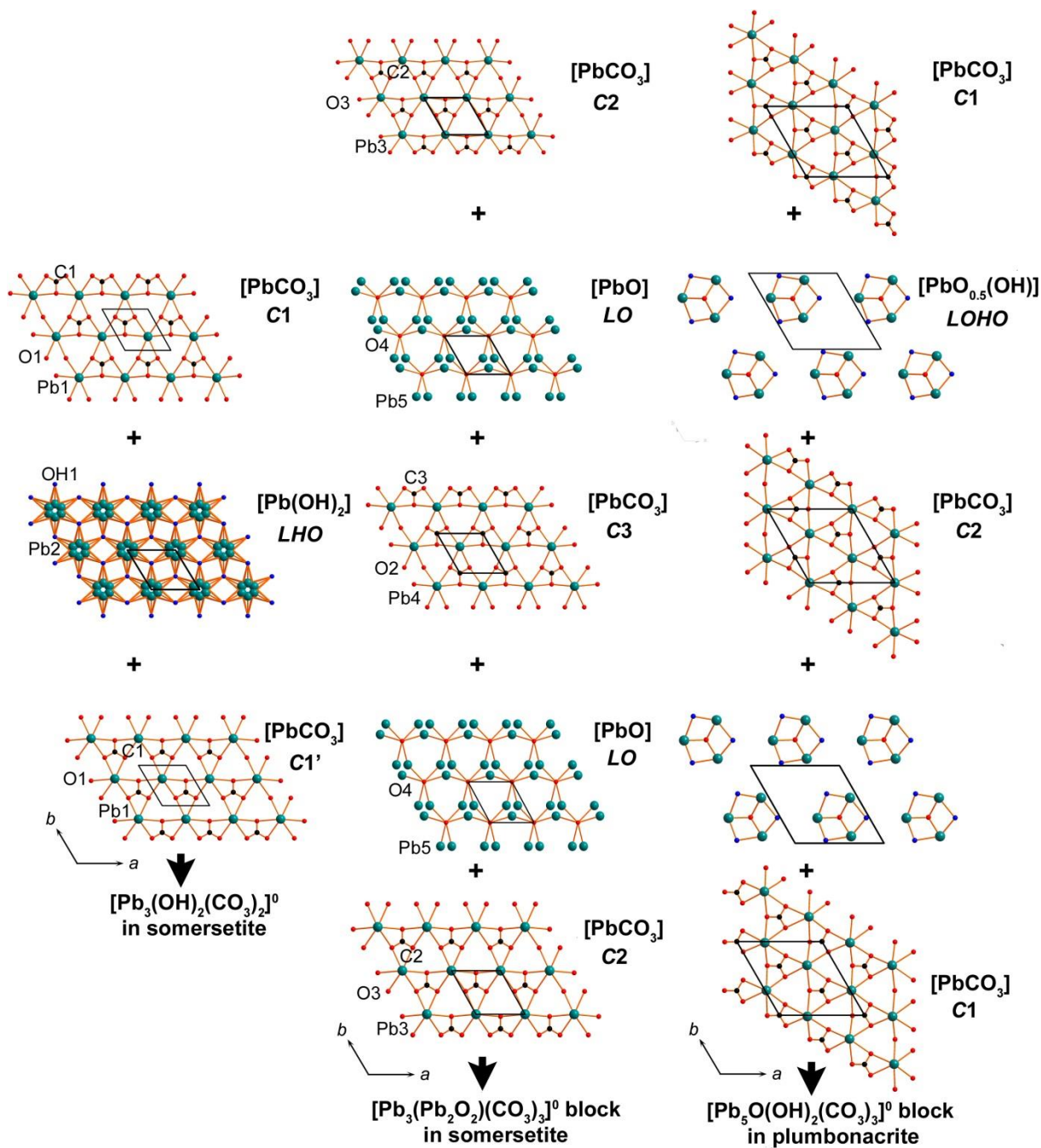


Рисунок 43. Укладки электронейтральных слоев 2D блоков в структурах сомерсетита и плюмбонакрита. Описание в тексте.

Минералы наиболее тесно структурно-связанные с сомерсетитом являются многослойными Рb-гидрокарбонатами: гидроцерусситом и плюмбонакритом. Известно несколько статей о физических свойствах и химии гидроцеруссита (например, Palache *et*

*al.*, 1951; Anthony *et al.*, 2003; Olby, 1966). Мы работали с несколькими образцами "гидроцеруссита" из разных месторождений: Мерехед карьер, Англия; Лонгбан, Швеция; Лаврион, Греция. Структурные исследования показали, что кристаллы "гидроцерусситов" из Лонгбана являются плюмбонакритом. Содержание Pb (Таблица 32) очень схожи с содержанием Pb в сомерсетите и плюмбонакрите, однако надежно минералы могут быть идентифицированы только рентгеновскими методами.

Таблица 32

Сравнительные химические данные сомерсетита и плюмбонакрита в образце, изображенном на рис. 2.

	Сомерсетит, $\text{Pb}_8\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_5$	Плюмбонакрит, $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$
PbO	88.82	87.77
CO <sub>2</sub>	10.94	10.42
H <sub>2</sub> O	0.90	1.42
Сумма (wt%)	100.66	99.61

Плюмбонакрит,  $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$  аналогичен сомерсетиту также, как и оксо-компонент, который представлен дополнительными атомами кислорода.  $\text{OPb}_4$  оксоцентрированные тетраэдры делят три Pb-Pb ребра с тремя  $[(\text{OH})\text{Pb}_3]$  треугольниками, для формирования  $[(\text{OH}_3\text{Pb}_3)(\text{OPb}_4)]$  кластеров в плюмбонакрите. Тем не менее, архитектура слоев в плюмбонакрите сильно отличается от сомерсетита. Значение параметра *a* одинаково в гидроцеруссите и сомерсетите и обнаруживает тесные отношения между этими двумя минералами (таблица 31). Таким образом, сомерсетит можно рассматривать в качестве промежуточной фазы между наиболее стабильными фазами гидроцеруссита и плюмбонакрита.

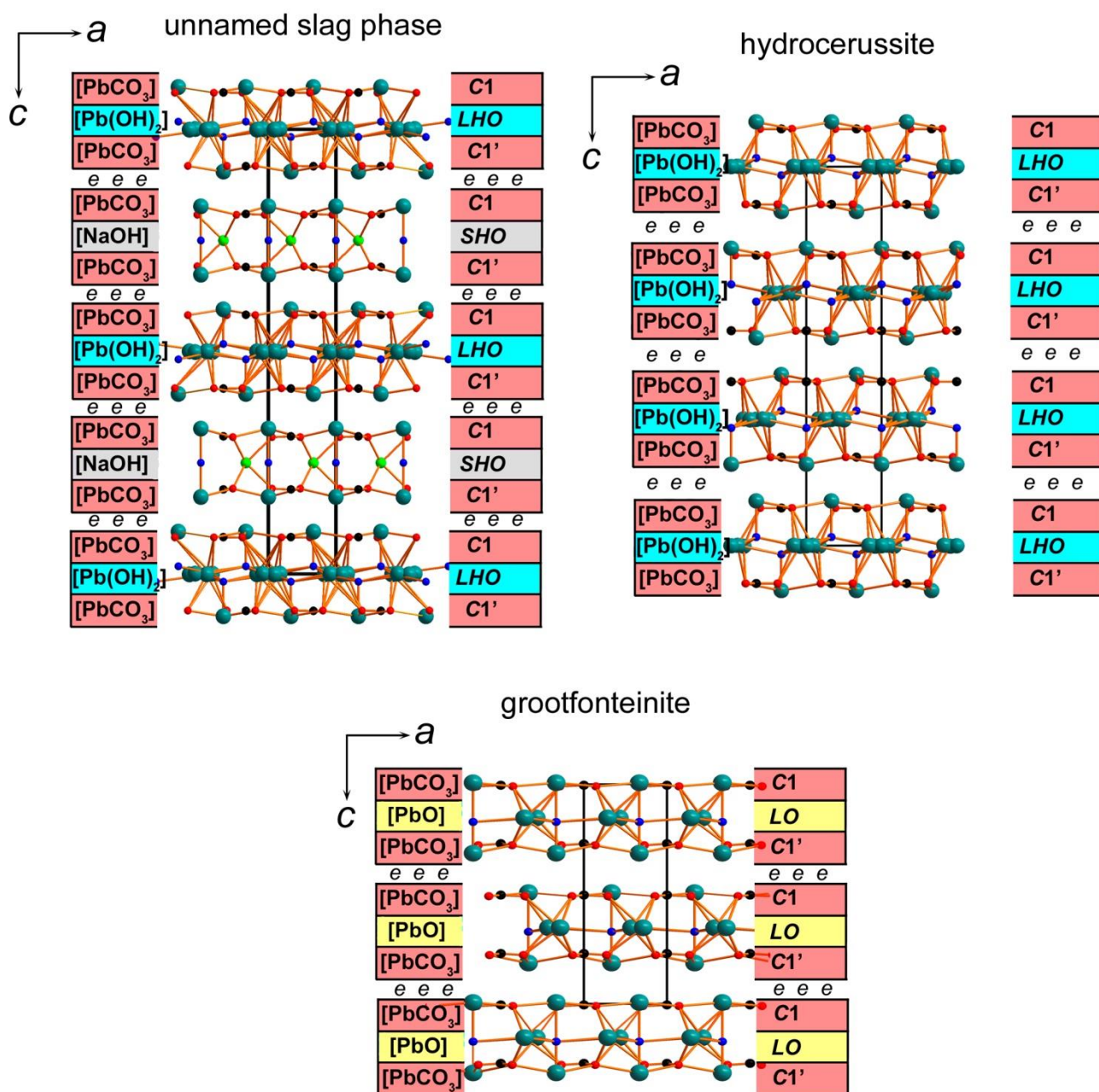


Рисунок 44. Общая проекция кристаллической структуры  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  (Siidra et al., 2017a) (a), гидроцеруссита (Siidra et al., 2017b) (b) и хрутфонтейнита (Siidra et al., 2017c) (c). Структурная архитектура  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  очень схожа с сомерсетитом.  $[\text{PbO}]$  слои (желтые) в структуре хрутфонтейнита являются идентичными в структуре сомерсетита.

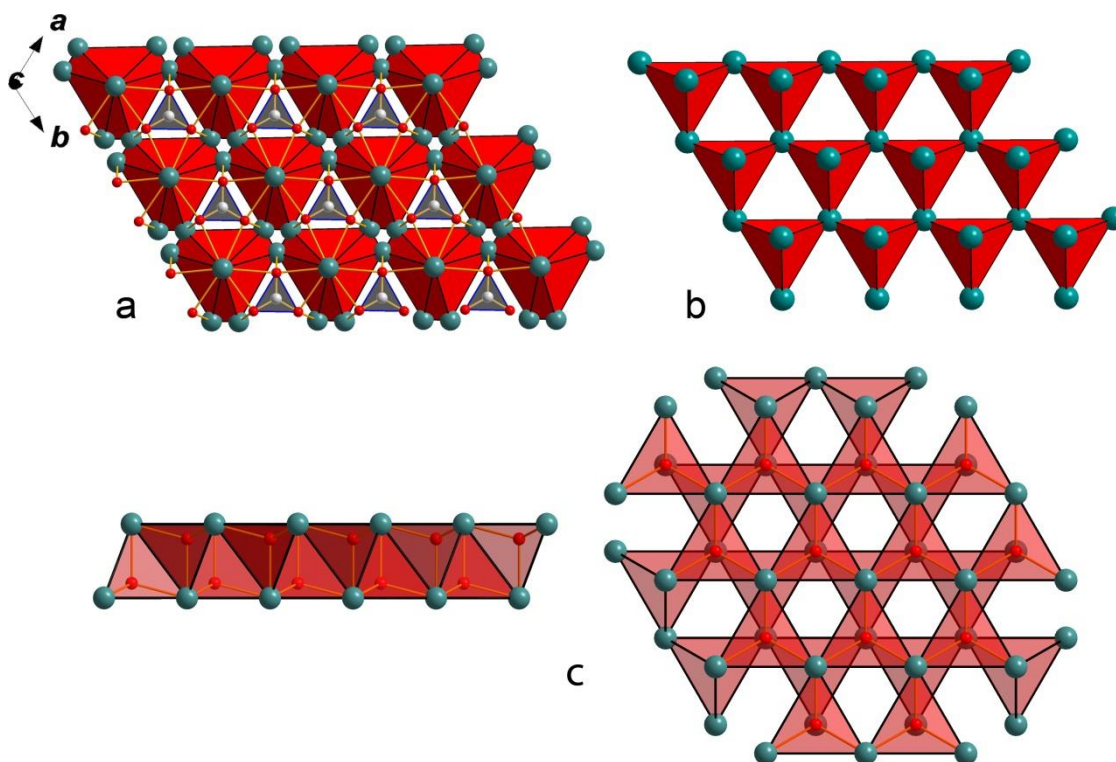


Рисунок 45.  $\text{OPb}_4$  оксоцентрированные тетраэдры разделяют общие углы таким образом, что формируется  $[\text{OPb}_2]$  слой с  $\text{CO}_3$  треугольниками над каждой полостью (а) Гипотетический слой  $[\text{OPb}_2]$  с полностью упорядоченными позициями Pb (b).  $[\text{Nd}_2\text{O}_2]$  двойные слои в двух разных ориентациях в структуре  $\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$  (Olafsen *et al.*, 2001) (c).

Изученные автором кристаллы оксокарбонатов свинца с месторождений Лангбан (Långban), Швеция; Мерехэд карьер (Merehed Quarry), Великобритания; Лаврион (Laurion), Греция и с месторождения Комбат (Kombat mine), Намибия привели к ряду интересных открытий (таблица 33):.

Таблица 33.

Параметры элементарных ячеек *структурных модификаций* оксокарбонатов свинца

	$a = b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Место отбора	Название
(1)	5.231(4)	23.668(1)	Мерехед карьер, Великобритания	Гидроцеруссит $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$
(2)	9.106(2)	24.839(3)	Мерехед карьер, Великобритания и Лангбан, Швеция	Плюмбонакрит $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$
(3)	5.300 (2)	13.761(2)	Комбат, Намибия	Хрутфонтейнит $\text{Pb}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$
(4)	5.284(7)	29.406(3)	Лаврион, Греция	$\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$ фаза из Лавриона
(5)	5.263(2)	40.772(4)	Мерехед карьер, Великобритания	Сомерсетит $\text{Pb}_8\text{O}_2(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2$
(6)	<del>9.138(1)</del>	<del>40.852(3)</del>	Мерехед карьер, Великобритания	Псевдоячейка

Гидроцеруссит не имеет политипных модификаций, как это предполагалось ранее (Turner and Rumsey 2010). Образцы оксокарбонатов свинца из Лангбана, из музея Естественной истории в Швеции, являются плюмбонакритом,  $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$ . Было открыто 2 новых минерала: хрутфонтейнит и сомерсетит, а также обнаружена новая минеральная фаза из шлаковых отвалов округа Лаврион. Все изученные минералы и соединения имеют близкий химический состав и могут быть идентифицированы только рентгеновскими методами.

#### 4. Заключение

В результате дипломной работы был произведен краткий литературный обзор кислородсодержащих неорганических соединений свинца и минералов; были идентифицированы 15 минеральных ассоциаций из месторождений Мерехэд (Великобритания), Лаврион (Греция), Лангбан (Швеция), Комбат (Намибия) методами рентгеноструктурного анализа; синтезировано более 20 различных соединений свинца методом роста из расплава в системе  $\text{PbO-PbCl}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ge}$  и методом газового транспорта в системе  $\text{Cu}^+\text{Cl-TeO}_2\text{-PbO}$ , среди которых 6 являются новыми; определены параметры элементарной ячейки более чем у 100 монокристаллов природных и синтетических соединений; расшифровано 10 кристаллических структур: оксогалогенида свинца и германия  $\text{Pb}_3[\text{Pb}_{20}\text{O}_{10}](\text{GeO}_4)_4\text{Cl}_{10}$ , теллуриит-хлоридов свинца и меди  $\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})\text{Cl}_8$  и  $\text{Cu}^+\text{Cu}^{2+}\text{Pb}_{11}(\text{TeO}_3)_8\text{Cl}_{12}$ , оксокарбонатов свинца, утверждено два новых минерала международной комиссией по названиям новых минералов (CNMMN); проанализировано и изучено соединение  $\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{Te}_4\text{O}_{11})\text{Cl}_8$  методом высокотемпературной рентгенографии; проанализированы силы распределения химических связей во всех структурах при помощи метода валентности связей. Полученные результаты также свидетельствуют о высокой сложности и разнообразии структурных архитектур оксо- и гидроксокарбонатов свинца.



## 5. Список литературы

*Статьи в журналах:*

8. Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W. and Nichols, M.C. (2003) Handbook of Mineralogy. V. Borates, Carbonates, Sulfates. Min. Data Publ., Tucson.
9. Belokoneva E.L., Al'-Ama A.G., Dimitrova O.V., Kurazhkovskaya V.S., Stefanovich, S.Yu. (2002): Synthesis and Crystal Structure of New Carbonate  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ . Crystal. Rep. 47 217-222
10. Berdonosov P.S., Olenov A.V., Dolgikh V.A. (2009) Strontium–copper selenite–chlorides: synthesis and structural investigation. J Solid State Chem. 182 2368–2373
11. Binnewies, Michael, Robert Glaum, Marcus Schmidt, and Peer Schmidt. Chemical Vapor Transport Reactions, Z. Anorg. Allg. Chem. 639 (2013) 219–229.
12. Bonaccorsi E., Pasero M. (2003) Crystal structure refinement of sahlinite,  $\text{Pb}_{14}(\text{AsO}_4)_2\text{O}_9\text{Cl}_4$ . Min. Mag. 67 15–21
13. Brooker M.H., Sunder S., Taylor P., Lopata V.J. (1983) Infrared and Raman spectra and X-ray diffraction studies of solid lead(II) carbonates. Can J of Chem 61(3) 494-502
14. Burns P. C., Hawthorne F.C. (1995) Coordination-geometry structural pathways in  $\text{Cu}^{2+}$  oxysaltminerals. Can Mineral 33 889–905
15. Christensen, A.N. (1970): Hydrothermal preparation of neodymium oxide carbonate. The location of the carbonate ion in the structure of  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Acta Chemica Scandinavica, 24, 2440-2446.
16. Christie A. (1993) Gemological abstracts: Clarity enhanced diamonds being marketed in Australia in Israel Diamonds. Gems & gemology 29 144
17. Cooper M.A., Hawthorne F.C. (1994) The crystal structure of kombatite,  $\text{Pb}_{14}(\text{VO}_4)_2\text{O}_9\text{C}_{14}$ , a complex heteropolyhedral sheet mineral. Amer. Mineral. 79 550–554
18. Criddle, A.J., Keller, P., Stanley, C.J., Innes, J. (1990): Damaraitite, a new lead oxychloride mineral from the Kombat mine, Namibia (South West Africa). Mineral. Mag. 54, 593-598.
19. Crowningshield G. R. (1993) Gem trade lab notes: Laser-assisted filling in diamond. Gems & Gemology 29 48-49
20. Cziczo D.J. , Stetzer O., Worringer A, Ebert M., Weinbruch S. , Kamphus M., Gallavardin S.G., Curtius J , Borrmann S., Froyd K.D., Mertes S., Möhler O. &

- Lohmann U. (2009) Inadvertent climate modification due to anthropogenic lead, *Nat. Geoscience* 2 333 - 336
21. Demartin F., Castellano C., Campostrini I. (2013) Aluminopyracmonite,  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ , a new ammonium aluminium sulfate from La Fossa Crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Min. Mag.* 77 443–451
  22. Depmeier W. (2010) Minerals as advanced materials. *Cryst. Res. Technol.* 44 1122–1130
  23. Filatov S.K., Semenova T.F., Vergasova L.P. (1992) Types of polymerization of  $[\text{OCu}_4]^{6+}$  in inorganic compounds with Badditional oxygen atoms. *Dokl Akad Nauk SSSR* 322 539–539
  24. Gabrielson O., Parwel A., Wickman F.E. (1958) Blixite, a new lead-oxyhalide mineral from Långban, *Arkiv för Min. och Geologi* 2 411-415
  25. Galy G., Meunier S., Andersson A. A., stroöm J. (1975) *Solid State Chem.* 13 142–159
  26. Garavelli A., Mitolo D., Pinto D., Vurro F. (2013) Lucabindiite,  $(\text{K},\text{NH}_4)\text{As}_4\text{O}_6(\text{Cl},\text{Br})$ , a new fumarole mineral from the BLA Fossa crater at Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Am Mineral* 98 470–477
  27. Gelaude, P., van Kalmthout, P. and Rewitzer, C. (1996): Laurion: The Minerals in the Ancient Slags. Janssen Print, Nijmegen, The Netherlands.
  28. Giuseppetti, G., Mazzi, F. and Tadini, C. (1990): The crystal structure of leadhillite:  $\text{Pb}_4(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ . *Neues Jahrbuch für Min. Mon.*, 1990, 255-268
  29. Gonzalez, V., Calligaroa, T., Walleza, G., Evenoa, M., Toussainta, K., Menua, M. (2016): Composition and microstructure of the lead white pigment in Masters paintings using HR Synchrotron XRD. *Microchem. J.* 125, 43-49.
  30. Grossman, R.F., Lutz, J.T. Jr. (2000): Polymer modifiers and additives. CRC Press, p. 278.
  31. H. Schäfer, H. Jacob, K. Etzel, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 286 (1956) 27–41.
  32. Hawthorne, F.C., Abdu, Y.A., Ball, N.A., Pinch, W.W. (2013): Carlfrancisite,  $\text{Mn}_3(\text{Mn}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_{42}(\text{As}^{3+}\text{O}_3)_2(\text{As}^{5+}\text{O}_4)_4[(\text{Si}, \text{As}^{5+})\text{O}_4]_6[(\text{As}^{5+}, \text{Si})\text{O}_4]_2(\text{OH})_{42}$ , a new arsenosilicate mineral from the Kombat mine, Otavi Valley, Namibia. *Amer. Mineral.* 98, 1693-1696.
  33. Ibáñez-Insa, J., Elvira, J.J., Oriols, N., Llovet, X., Viñals, J. (2016) Abellaite, IMA 2014-111. CNMNC Newsletter No. 29, February 2016, page 200. *Min. Mag.*, 80, 199–205.



34. Ibáñez-Insa, J., Elvira, J.J., Llovet, X., Pérez-Cano, J., Oriols, N., Busquets-Masó, M., Hernández, S. (2017): Abellaite,  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ , a new supergene mineral from the Eureka mine, Lleida province, Catalonia, Spain. *Eur. J. Mineral.* DOI: 10.1127/ejm/2017/0029-2630.
35. Innes, J, Chaplin, R.C. (1986): Ore bodies of the Kombat mine, South West Africa/Namibia. In C. R. Anheusser and S. Maske (eds.), *Mineral deposits of southern Africa*, Geo Soc of South Africa, 1789-1805.
36. Kay M.I., Newnham R.E., Wolfe R.W. (1975) The crystal structure of the ferroelectric phase of  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ . *Ferroelectrics* 9 1-6
37. Keller, P. (1977): Hydrocerussit von Tsumeb/Südwestafrika. *Der Aufschluss*, 28, 413-415.
38. Kokkoros, P. and Vassiliadis, K. (1953): Röntgenkristallographie von Hydrocerussit. *Tscherm Min und Petr Mitteil*, 3, 298-304.
39. Kolitsch, U., Rieck, B., Brandstätter, F., Schreiber, F., Fabritz, K. H., Blaß, G. and Gröbner, J. (2014): Neufunde aus dem alten Bergbau und den Schlacken von Lavrion (II). *Mineralien-Welt*, 25, 82-95.
40. Koster, A.S.; Renaud, J.P.P. and Rieck, G.D. (1975): The crystal structures at 295 and 1275 K of bismuth uranate,  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$ . *Acta Crystallogr*, B31, 127-131.
41. Kovrugin, V.M., Siidra, O.I., Colmont, M., Mentré, O., Krivovichev, S.V. (2015b) Emulating exhalative chemistry: synthesis and structural characterization of ilinskite,  $\text{Na}[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_3$ , and its K-analogue. *Min and Petr*, DOI 10.1007/s00710-015-0369-3.
42. Kovrugin V.M., Colmont M., Mentré O., Siidra O.I., Krivovichev S.V. (2015a) Dimers of oxocentered  $[\text{OCu}_4]^{6+}$  tetrahedra in two novel copper selenite chlorides,  $\text{K}[\text{Cu}_3\text{O}](\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$  and  $\text{Na}_2[\text{Cu}_7\text{O}_2](\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$ , and related minerals and inorganic compounds. *Mineral Mag*: submitted
43. Krivovichev S.V., Burns P.C. (2006 a) The crystal structure of  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ , a synthetic analogue of blixite?, *The Can Min* 44 515-522
44. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Armbruster T., Pankratova O.Y. (2004) Crystal structure of  $\text{Cu(I)Cu(II)}_4\text{O}(\text{SeO}_3)\text{Cl}_5$ , a new heterovalent copper compound. *Dokl Chem.* 399 226–228
45. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Burns P.C., Vergasova LP (2006 b) The crystal structure of allochalcocelite,  $\text{Cu}_+\text{Cu}^{2+}_5\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$ , a mineral with well-defined  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Cu}^{2+}$  positions. *Can. Mineral* 44 507–514

46. Krivovichev S.V., Mentré O., Siidra O.I., Colmont M., Filatov S.K. (2013b) Anion-centered tetrahedra in inorganic compounds. *Chem Rev.* 113 6459–6535
47. Krivovichev S.V., Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Burns P.C. & Depmeier W. (2006 c) Exceptional topological complexity of lead oxide blocks in  $\text{Pb}_{31}\text{O}_{22}\text{X}_{18}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ). *Inorg Chem* 45 3846 - 3848
48. Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Filatov S.K., Rybin D.S., Britvin S.N., Ananiev V.V. (2013a) Hatertite,  $\text{Na}_2(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Fe}^{3+}, \text{Cu})_2(\text{AsO}_4)_3$ , a new alluaudite-group mineral from Tolbachik fumaroles, Kamchatka peninsula, Russia. *Eur J Mineral* 25 683–691
49. Krivovichev, S. V. and Burns, P. C. (2000): Crystal chemistry of basic lead carbonates. II. Crystal structure of synthetic "plumbonacrite". *Min Mag*, 64, 1069-1075.
50. Krivovichev, S.V. & Burns, P.C. (2001): Crystal chemistry of lead oxide chlorides. I. Crystal structures of synthetic mendipite,  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ , and synthetic damaraite,  $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$ . *Eur. J. Mineral.* 13 801-809.
51. Krivovichev, S.V. & Burns, P.C. (2002): Crystal chemistry of lead oxide chlorides. II. Crystal structure of  $\text{Pb}_7\text{O}_4(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ . *Eur. J. Mineral* 14 135-139
52. Krivovichev, S.V. and Burns, P.C. (2000): Crystal chemistry of basic lead carbonates. III. Crystal structures of  $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{CO}_3)$  and  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ . *Min Mag*, 64, 1077-1087.
53. Krivovichev, S.V., Turner, R., Rumsey, M., Siidra, O.I. and Kirk, C.A. (2009): The crystal structure of mereheadite. *Min Mag*, 73, 75-89.
54. Lacroix, Les minéraux neogenes des scories plumbeuses atheniennes du Laurium (Grece) (1896). *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, 123, 955-958.
55. le Page, Y. (1987): Computer derivation of the symmetry elements implied in a structure description. *J of Appl Crystal*, 20, 264-269.
56. Libowitzky, E. (1999): Correlation of O–H stretching frequencies and O–H···O hydrogen bond lengths in minerals. *Mon für Chem*, 130, 1047-1059.
57. Martinetto, P, Anne, M, Dooryhée, E, Walter, P, Tsoucaris G (2002): Synthetic hydrocerussite,  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ , by X-ray powder diffraction, *Acta Crystal*, C58, i82-i84
58. Millet P., Bastide B., Pashchenko V., Gnatchenko S., Ksari Y., Stepanov A. (2001) Syntheses, crystal structures and magnetic properties of francisite compounds  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  and  $\text{I}$ ). *J Mater Chem.* 11 1152–1157

59. Murashko M.N., Pekov I.V., Krivovichev S.V., Chernyatyeva A.P., Yapaskurt V.O., Zadov A.E., Zelensky M.E. (2013) Steklite,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ : a finding at the Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia, validating its status as a mineral species and crystal structure. *Geol Ore Depos* 55 594–600
60. Nysten, P., Holtstam, D. Jonsson, E. (1999): The Långban minerals. In D. Holtstam and J. Langhof (eds.), *Långban. The mines, their minerals, geology and explorers*, Raster Förlag and the Swedish Museum of Natural History, pp. 89-183.
61. Olby, J.K. (1966): The basic lead carbonates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28, 2507-2512.
62. Ostorero, J. and le Blanc, M. (1990): Room temperature structure of  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$ . *Acta Crystal*, C46, 1376-1378.
63. Palache, C., Berman, H., Frondel, C. (1951): *Dana's System of Mineralogy* (7th edition), vol. II.
64. Peacor, D.R., Essene, E.J., Rouse, R.C., Dunn, P.J., Nelen, J.A., Grice, J.D., Innes, J., von Knorring, O. (1988a): Holdawayite, a new manganese hydroxyl-carbonate from the Kombat mine, Namibia. *Amer. Mineral.* 73, 632-636.
65. Pekov I.V., Siidra O.I., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Murashko M.N., Sidorov E.G. (2014a) Kaliochalcite,  $\text{KCu}_2(\text{SO}_4)_2[(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ , a new tsumcorite-group mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Eur J Mineral* 26 597–604
66. Pekov I.V., Zelenski M.E., Yapaskurt V.O., Polekhovsky Y.S., Murashko M.N. (2013a) Starovaite,  $\text{KCu}_5\text{O}(\text{VO}_4)_3$ , a new mineral from fumarole sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Eur J Mineral* 25 91–96
67. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Lykova I.S., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. (2014b) New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Yurmarinite,  $\text{Na}_7(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Cu})_4(\text{AsO}_4)_6$ . *Min Mag.* 78 905–917
68. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Kartashov P.M., Polekhovsky Y.S., Murashko M.N., Pushcharovsky D.Y. (2014c) Koksharovite,  $\text{CaMg}_2\text{Fe}^{3+}_4(\text{VO}_4)_6$ , and grigorievite,  $\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Al}_2(\text{VO}_4)_6$ , two new howarddevansite-group minerals from volcanic exhalations. *Eur J Mineral* 26 667–677
69. Pekov I.V., Zubkova N.V., Zelenski M.E., Yapaskurt V.O., Polekhovsky Y.S., Fadeeva O.A., Pushcharovsky D.Y. (2013b) Yaroshevskite,  $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ , a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Min Mag.* 77 107–116

70. Pertlik F., Zemann J. (1988) The crystal structure of nabokoite,  $\text{Cu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot \text{KCl}$ : the first example of a  $\text{Te(IV)O}_4$  pyramid with exactly tetragonal symmetry. *Mineral Petrol* 38 291–298
71. Pyykö, P. (1997) Strong closed-shell interactions in inorganic chemistry *Chem. Rev.* 97, 597-636.
72. Roberts, A. C., Stirling, J. A. R., Carpenter, G. J. C., Criddle, A. J., Jones, G. C., Birkett, T. C. and Birch, W. D. (1995): Shannonite,  $\text{Pb}_2\text{OCO}_3$ , a new mineral from the Grand Reef mine, Graham County, Arizona, USA. *Min Mag.* 59, 305-310.
73. Rumsey, M. S., Krivovichev, S. V., Siidra, O. I., Kirk, C. A., Stanley, C. J., Spratt, J. (2012): Rickturnerite,  $\text{Pb}_7\text{O}_4[\text{Mg}(\text{OH})_4](\text{OH})\text{Cl}_3$ , a complex new lead oxychloride mineral. *Min Mag*, 76, 59-73.
74. Rumsey, M.S., Siidra, O.I., Krivovichev, S.V., Spratt, J., Stanley, C.J., Turner, R.W. IMA 11-G: Plumbonacrite is revalidated. *CNMNC Newsletter* No. 14, October 2012, page 1288; *Min Mag*, 76, 1281-1288.
75. Sarp, H., Peacor, D.R. (1989): Jaffeite, a new hydrated calcium silicate from the Kombat mine, Namibia. *Amer. Mineral.* 74, 1203-1206.
76. Scott, D.A., Dennis, M., Khandekar, N., Keeney, J., Carson, D., Dodd, L.S. (2003): An Egyptian cartonnage of the Graeco-Roman period: Examination and discoveries. *Stud. Conserv.* 48, 41-56.
77. Severen, M.-C., Piquemal, J.-P., and Parisel O. (2009): Beyond holo/hemidirectionality in  $\text{Pb(II)}$  complexes: Can the valence lone pair be bisdirected? *Chem Phys Lett*, 478, 17-19.
78. Sheldrick, G.M. (2015): New features added to the refinement program SHELXL since 2008 are described and explained. *Acta Crystal*, C71, 3-8.
79. Shimoni-Livny, L., Glusker, J.P. and Bock, C.W. (1998): Lone pair functionality in divalent lead compounds. *Inorg Chem*, 37, 1853-1867.
80. Shuvalov R.R., Vergasova L.P., Semenova T.F., Filatov S.K., Krivovichev S.V., Siidra O.I., Rudashevsky N.S. (2013) Prewittite,  $\text{KPb}_{1.5}\text{Cu}_6\text{Zn}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_{10}$ , a new mineral from Tolbachik fumaroles, Kamchatka peninsula, Russia: description and crystal structure. *Am Mineral* 98 463–469
81. Siidra O.I., Krivovichev S.V., Turner R.W., Rumsey M.S., Spratt J. (2013a) Crystal chemistry of layered Pb oxychloride minerals with  $\text{PbO}$ -related structures. Crystal structure of hereroite,  $[\text{Pb}_{32}\text{O}_{20}(\text{O},\square)](\text{AsO}_4)_2((\text{Si},\text{As},\text{V},\text{Mo})\text{O}_4)_2\text{Cl}_{10}$ . *Amer Min* 98 248-255

82. Siidra O.I., Zinyakhina D.O., Zadoya A.I., Krivovichev S.V., Turner R.W. (2013b) Synthesis and modular structural architectures of mineralogically inspired novel complex Pb oxyhalides. *Inorg. Chem.* 52 12799-12805
83. Siidra, O. I., Krivovichev, S.V. and Filatov, S. K. (2008a): Minerals and synthetic Pb(II) compounds with oxocentered tetrahedra: review and classification. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystal Mat*, 223, 114-126.
84. Siidra, O. I., Krivovichev, S.V., Turner, R.W., Rumsey, M.S., Spratt, J.(2013c) Crystal chemistry of layered Pb oxychloride minerals with PbO-related structures. II. Crystal structure of vladkrivovichevite,  $[\text{Pb}_{32}\text{O}_{18}][\text{Pb}_4\text{Mn}_2\text{O}]\text{Cl}_{14}(\text{BO}_3)_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Amer Min* 98 256-261
85. Siidra, O.I., Britvin, S.N., Krivovichev, S.V., Klimov, D.A. and Depmeier, W. (2014): Crystallography between Kiel and St. Petersburg: review of collaboration and the crystal structure of  $[\text{Ti}_5(\text{SiO}_4)(\text{OH})]_2[\text{Ti}_6(\text{SO}_4)(\text{OH})_4]$ . *Zeitschrift für Kristal - Crystal Mat*, 229, 753-759.
86. Siidra, O.I., Britvin, S.N., Krivovichev, S.V., Klimov, D.A. and Depmeier, W. (2014): *Zeitschrift für Kristal - Crystal Mat*, 229, 753-759.
87. Siidra, O.I., Jonsson, E., Chukanov, N.V., Nekrasova, D.O., Pekov, I.V., Polekhovsky Y.S. and Yapaskurt, V.O. (2017c): Grootfonteinite,  $\text{Pb}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$ , a new hydrocerussite-related mineral species from the Kombat Mine, Namibia. *Europ J of Min*, submitted.
88. Siidra, O.I., Jonsson, E., Chukanov, N.V., Pekov, I.V., Zinyakhina, D.O., Polekhovsky, Y.S. and Yapaskurt, V.O. (2015) Grootfonteinite, IMA 2015-051. *CNMNC Newsletter No. 27*, October 2015, page 1226; *Min Mag*, 79, 1229–1236.
89. Siidra, O.I., Krivovichev, S.V., Turner, R. and Rumsey, M. (2008b): Chloroxiphite  $\text{Pb}_3\text{CuO}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ : structure refinement and description in terms of oxocentered  $\text{OPb}_4$  tetrahedra. *Min Mag*, 72, 793-798.
90. Siidra, O.I., Nekrasova, D.O., Chukanov, N.V., Pekov, I.V., Yapaskurt, V.O., Katerinopoulos, A., Voudouris, P., Magganis, A. and Zaitsev, A.N. (2017b): Hydrocerussite-related phase  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  from the ancient slags of Lavrion, Greece. *Min Mag*, submitted.
91. Siidra, O.I., Nekrasova, D.O., Chukanov, N.V., Pekov, I.V., Zaitsev, A.N. Grootfonteinite,  $\text{Pb}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$ , a new hydrocerussite-related mineral species from the Kombat Mine, Namibia. *Europ J of Min*, submitted.
92. Siidra, O.I., Nekrasova, D.O., Chukanov, N.V., Turner, R., Zaitsev, A.N.,

- Krivovichev, S.V. and Rumsey, M.S. (2017a): Hydrocerussite-related minerals: structural principles, chemical variations and infrared spectroscopy. *Acta Crystal B*, to be submitted.
93. Spek, A.L. (2003): Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J of Appl Crystal*, 36, 7-13.
  94. Spencer, L. J.; Mountain, E. D.: New lead-copper minerals from the Mendip Hills, Somerset, England. *Min. Mag.* 20 (1923) 67–92.
  95. Steele, I.M., Pluth, J.J. and Livingstone, A. (1998): Crystal structure of macphersonite  $\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ : comparison with leadhillite. *Min. Mag.*, 62, 451-459.
  96. Steele, I.M., Pluth, J.J. and Livingstone, A. (1999): Crystal structure of susannite,  $\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ : a trimorph with macphersonite and leadhillite. *Europ J of Min*, 11, 493-499.
  97. Turner R.W., Siidra O.I., Rumsey M.S., Krivovichev S.V., Stanley C.J., Spratt J. (2012) Hereroite and vladkrivovichevite – two novel lead oxychlorides from the Kombat mine, Namibia. *Min Mag* 76 883–890
  98. Turner, R. (2006): A mechanism for the formation of the mineralized Mn deposits at Merehead Quarry, Cranmore, Somerset, England. *Min Mag*, 70, 629-655.
  99. Turner, R.W. and Rumsey, M.S. (2010) Mineral Relationships in the Mendip Hills. *J of the Rus Soc*, 13, 3-47
  100. Turner, R.W., Siidra, O.I., Krivovichev, S.V., Stanley, C.J. and Spratt, J. (2012): Rumseyite,  $[\text{Pb}_2\text{OF}]\text{Cl}$ , the first naturally occurring fluoroxychloride mineral with the parent crystal structure for layered lead oxychlorides. *Min Mag*, 76, 1247-1255.
  101. Turner, R.W., Siidra, O.I., Rumsey, M.S., Polekhovsky, Y.S., Kretser, Y.L., Krivovichev, S.V. and Spratt, J. (2015): Yeomanite,  $\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})\text{Cl}$ , a new chain-structured Pb oxychloride from the mendip hills. *Min Mag*, 79, 1203-1211.
  102. Vergasova L.P., Semenova T.F., Krivovichev S.V., Filatov S.K., Zolotarev Jr A.A., Ananiev V.V. (2014) Nicksobolevite,  $\text{Cu}_7(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_6$ , a new complex copper oxoselenite chloride from Tolbachik fumaroles, Kamchatka peninsula, Russia. *Eur J Min* 26 439–449
  103. Welch, M.D. et al. (2000): Symesite,  $\text{Pb}_{10}(\text{SO}_4)\text{O}_7\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})$ , a new PbO-related sheet mineral: Description and crystal structure. *Amer Min* 85, 1526-1533.

104. Welcomme, E., Walter, P., Elslande, E. van, Tsoucaris, G. (2006): Investigation of white pigments used as make-up during the Greco-Roman period. *Appl. Phys. A-Mater.* 83, 551-556.
105. Zhang D., Berger H., Kremer R.K., Wulfering D., Lemmens P., Johnsson M. (2010) Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of the copper selenite chloride  $\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_2$ . *Inorg Chem* 49 9683–968

**Список публикаций Некрасовой (Зиняхиной) Д.О. по теме работы**

*Статьи в журналах*

1. Siidra O.I., **Zinyakhina D.O.**, Zadoya A.I., Krivovichev S.V., Turner R.W. (2013b) Synthesis and modular structural architectures of mineralogically inspired novel complex Pb oxyhalides. *Inorg. Chem.* 52 12799-12805
2. **Zinyakhina D.O.**, Siidra O.I., Charkin D.O., Nazarchuk E.V., Bubnova R.S. Copper polytellurite-chlorides with  $A^{2+}$  cations ( $A = \text{Cd}, \text{Pb}$ ) obtained by CVT reactions. *Inorganic Chemistry Communications* 71, 94-97 (2016)
3. Siidra O.I., Jonsson E., Chukanov N.V., Pekov I.V., **Zinyakhina D.O.**, Polekhovsky Y.S. and Yapaskurt V.O. Grootfonteinite, IMA 2015-051. *CNMNC Newsletter* No. 27, *Mineralogical Magazine*, 79, 1229-1236 (2015)
4. Siidra, O.I., **Nekrasova, D.O.**, Chukanov, N.V., Turner, R., Zaitsev, A.N., Krivovichev, S.V. and Rumsey, M.S. (2017a): Hydrocerussite-related minerals: structural principles, chemical variations and infrared spectroscopy. *Acta Crystallographica B*, to be submitted.
5. Siidra, O.I., **Nekrasova, D.O.**, Chukanov, N.V., Pekov, I.V., Yapaskurt, V.O., Katerinopoulos, A., Voudouris, P., Magganis, A. and Zaitsev, A.N. (2017b): Hydrocerussite-related phase  $\text{NaPb}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3$  from the ancient slags of Lavrion, Greece. *Mineralogical Magazine*, submitted.
6. Siidra, O.I., **Nekrasova, D.O.**, Chukanov, N.V., Pekov, I.V., Zaitsev, A.N. (2017c). Grootfonteinite,  $\text{Pb}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$ , a new hydrocerussite-related mineral species from the Kombat Mine, Namibia. *European Journal of Mineralogy*, submitted.
7. Siidra, O.I., **Nekrasova, D.O.**, Turner, R., Zaitsev, A.N., Chukanov, N.V., Spratt J, Rumsey M, Polekhovsky Y.S. (2017d) Somersettite,  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2][\text{Pb}_3(\text{Pb}_2\text{O}_2)(\text{CO}_3)_3]$ , a New Complex Hydrocerussite-Related Mineral from the Mendip Hills. *Mineralogical Magazine*, submitted.

*Тезисы докладов:*

1. **Зиняхина Д.О.**, Задоя А.И., Сийдра О.И.. Синтез и кристаллическая структура нового оксохлорида свинца и германия  $\text{Pb}_3[\text{Pb}_{20}\text{O}_{10}](\text{GeO}_4)_4\text{Cl}_{10}$ . Тезисы, XII конференция Студенческого Научного Общества Геологического Факультета СПбГУ, Санкт-петербург СНО 2013, с 36 (2013) - устный доклад



2. **D. Zinyakhina**, O. Siidra, A. Zadoya, S. Krivovichev, R. Turner. Crystal chemistry of layered Pb oxyhalides: crystal structure of  $Pb_3[Pb_{20}O_{10}](GeO_4)Cl_{10}$ . 23 IUCr2014 Book of Abstracts, Montreale, Canada, C1120 (2014)- стендовый доклад
3. **Зиняхина Д.О.**, Сийдра О.И.. Изучение кристаллохимических особенностей гидроцерусита  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ . Тезисы, XIII конференция Студенческого Научного Общества Геологического Факультета СПбГУ. Санкт-петербург СНО 2014, с 67 (2014) - устный доклад
4. **Зиняхина Д.О.**, Сийдра О.И., Назарчук Е.В., Вострикова А.И., Лукина Е.А.. Синтез методом газового транспорта и кристаллохимические особенности новых слоистых теллуридов свинца и меди. Тезисы, XIV конференция Студенческого Научного Общества Геологического Факультета СПбГУ. Санкт-петербург СНО 2015, с 161 (2015) - устный доклад
5. **Зиняхина Д.О.**, Сийдра О.И., Назарчук Е.В., Лукина Е.А.. Минералоподобные соединения из возгонов: синтез и кристаллическая структура новых теллурит-хлоридов свинца и меди  $Pb_5Cu_2(Te_4O_{11})Cl_8$  и  $Cu_4Cu_2Pb_{11}(TeO_3)_8Cl_{12}$ . Тезисы, XII Всероссийская Ферсмановская научная сессия, Апатиты (2015) - устный доклад
6. **Зиняхина Д.О.**, Сийдра О.И., Бубнова Р.С., Назарчук Е.В. Кристаллическая структура и высокотемпературная рентгенография  $Pb_5Cu_2(Te_4O_{11})Cl_8$ . 2015, Международная научная конференция XII Съезд РМО, Санкт-Петербург, с 312-313 (2015) - стендовый доклад
7. **Зиняхина Д.О.**, Сийдра О.И., Чуканов Н.В., Кривовичев С.В., Пеков И.В. Кристаллохимические особенности минералов гидроксо- и оксокарбонатов свинца. Всероссийская Байкальская молодежная научная конференция по геологии и геофизике. с. Горячинск (озеро Байкал), с 118-119 (2015) - устный доклад
8. **Зиняхина Д.О.**, Сийдра О.И., Чаркин Д.Ю., Бубнова Р.С., Назарчук Е.В. Синтез и кристаллохимическое исследование новых слоистых полителлурит-хлоридов Pb и Cd. Всероссийская молодежная конференции ИНоЗ СПбГУ, с 24-25 Санкт-Петербург (2016) - устный доклад
9. **Зиняхина Д.О.**, Сийдра О.И., Чаркин Д.Ю., Бубнова Р.С., Назарчук Е.В. Кристаллическая структура и высокотемпературная рентгенография  $Pb_5Cu_2(Te_4O_{11})Cl_8$ . Федоровская Сессия 2016, 312-313 (Санкт-Петербург, Россия, 2016) – стендовый доклад

## Приложение 1

10. Siidra O.I., **Zinyakhina D.O.**, Zaitsev A.N., Turner R., Rumsey M., Pekov I.V., Chukanov N.V., Krivovichev S.V., Jonsson E. Crystal chemistry of layered Pb hydroxocarbonate minerals. Volume of Abstracts of the 30th European Crystallographic Meeting, Congress Center Basel, Switzerland, Acta Cryst. A72, s61(Switzerland, 2016) -приглашенный доклад
11. Siidra O.I., **Zinyakhina D.O.**, Zaitsev A.N., Turner R., Rumsey M., Pekov I.V., Chukanov N.V., Krivovichev S.V., Jonsson E. Crystal chemistry and structural relationships of layered Pb hydroxocarbonate minerals related to hydrocerussite. Volume of Abstracts of the new minerals and mineralogy in the 21th century international scientific symposium, 91 (Czech Republic, 2016) -устный доклад
12. Siidra O., **Nekrasova D.**, Zaitsev A., Turner T., Rumsey M., Pekov I., Chukanov N., Krivovichev S., Jonsson E. 'Hydrocerussite' puzzle. 24 IUCr2014 Book of Abstracts, Hyderabad, India (2017)- приглашенный доклад